PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 20 — 15. Oktober 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 22 am 1. November 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

L. A. Woodward, Untersuchung der elektrolytischen Dissoziation mittels Ramaneffekt-Messungen. S. 777.

H. A. Stuart, Über das innermolekulare Potential der Substituenten und dessen Einfluß auf die Stabilität von cis- und trans-Isomeren (Dichloräthylene und Dichloräthan). Dazu Angaben über die Stabilität von Valenzwinkeln. S. 793.

S. Mizushima, Streuung von Atomen. S. 798.

F. Hehlgans, Beiträge zur Physik der Nitrobenzolkerrzelle. II. S. 803.

W. M. H. Schulze, Beitrag zur Frage statistischer Schwankungen der Eigenstrahlung in Strahlungsapparaten. S. 808.

Besprechungen:

O. Tietjens, Hydro- und Aeromechanik. I. Bd. S. 810.

A. Gilles, L. Hopf, Th. v. Kármán, Vorträge aus dem Gebiete der Aerodynamik und verwandter Gebiete (Aachen 1929). S. 810.

H. v. Mangoldt, Einführung in die höhere Mathematik. I. Bd. 5. und 6. Aufl. von K. Knopp. S. 811.

Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung. Agfa. Bd. I. S. 811.

A. Krethlow, Physikalisch-Technisches Praktikum für Mediziner. S. 811.

Leipziger Vorträge 1930, Elektroneninterferenzen. S. 811.

C. F. Gauß, Werke. Bd. XI, 2. Abt. 2. Abh. S. 812.

C. F. Gauß, Werke. Bd. XII. S. 813.

R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik. I. Band. 2. Aufl. S. 813.

Das Erdöl von Engler und Höfer. 2. Aufl. IV. Band. S. 814.

A. Fraenckel, Theorie der Wechselströme. 3. Aufl. S. 814.

Handbuch der anorganischen Chemie. Hrsg. von R. Abegg, Fr. Auerbach u. I. Koppel, 4. Bd., 3. Abt., 2. Teil, B, Lieferung 1. S. 814.

Handbuch der Astrophysik. Bd. III. 2. Hälfte. 3. Teil. S. 815.

E. Lehr, Schwingungstechnik. I. Bd. S. 815.

Handbuch der Experimentalphysik von Wien und Harms. Bd. XX. 1. Teil. (A. König, Physiologische Optik.) S. 815.

Handbuch der Experimentalphysik von Wien und Harms. Bd. IV. 1. Teil. (L. Schiller, Hydro- u. Aerodynamik.) S. 816.

U. Pesonen, Relative Bestimmungen der Schwerkraft in Finnland in den Jahren 1926 bis 1929. S. 816.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1931/32. S. 817.

Personalien. S. 824.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Untersuchung der elektrolytischen Dissoziation mittels Ramaneffekt-Messungen.

Von Leonard Ary Woodward.

Inhalt.

Einleitung
A. Ramaneffekt und elektrolytische Dissoziation 777
B. Experimentelle Methode 778
§ 1. Apparat
A. Konstruktion des Spektrographen . . 778
B. Der Spalt 779
C. Ramangefäß und Beleuchtung 780
§ 2. Leistungen des Apparats
A. Expositionszeiten 781
B. Bestimmung der Wellenlängen 781
§ 3. Experimentelle Resultate und ihre Diskussion 782
A. Lösungen stark und schwach dissoziierter Salze 783
B. Salzsäure 784
C. Fluorwasserstoffsäure 785
D. Salpetersäure 785
E. Jodsäure 787
F. Schwefelsäure 788
G. Trichloressigsäure und Dichloressigsäure 790
H. Lösungen von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd 791
Zusammenfassung 792
Literaturverzeichnis 792

Einleitung.

A. Ramaneffekt und elektrolytische Dissoziation.

Im Grenzfalle genügend kleiner Konzentrationen wird das Verhalten starker Elektrolyte in Lösung durch die Theorie von Debye und Hückel (1) erklärt, die von der Annahme ausgeht, daß solche Elektrolyte in verdünnter Lösung vollkommen in Ionen zerfallen sind. Für höhere Konzentrationen hingegen konnte bisher eine quantitative Theorie noch nicht ausgearbeitet werden. Die Beweglichkeiten der Ionen ändern sich in noch unberechenbarer Weise und außerdem ist es durchaus nicht sicher, daß in konzentrierten Lösungen eine vollkommene Dissoziation stattfindet. Während es aus experimentell bestimmbaren Eigenschaften möglich ist, die Aktivität und den thermodynamischen Dissoziationsgrad auszurechnen (2), läßt sich mit Sicherheit nichts über die eigentlichen Konzentrationen der Ionen (bzw. undissoziierten Molekülen) in der konzentrierten Lösung aussagen. Auf Grund verschiedener Eigenschaften (wie z. B. Neutralisierungswärmen von starken Säuren und Basen, Farben und anderen optischen Eigenschaften von

Salzen in Lösung, Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln usw.) wurde oft geschlossen, daß die starken Elektrolyte auch in konzentrierten Lösungen vollkommen in Ionen zerfallen sind. Dagegen zeigen Jacobs und King (3) in einer kritischen Zusammenstellung, daß aus allen diesen Eigenschaften doch kein eindeutiger Schluß gezogen werden kann. Von seinen Refraktionsmessungen ausgehend ist Fajans (4) zur Ansicht gelangt, daß es in wäßriger Lösung Ionen gibt, die so nahe beieinander sind, daß keine Wassermoleküle mehr dazwischen Platz finden können. Ähnliche Assoziationen der Ionen sind auch von anderen Autoren (5) zur theoretischen Behandlung von konzentrierten Lösungen angenommen worden; aber die experimentellen Methoden haben bis heute nicht mit Sicherheit ergeben, ob es sich um eine lockere Anlagerung infolge elektrostatischer Kräfte oder dergleichen handelt, oder ob die Ionen wirklich mit einer chemischen Bindung gewöhnlicher Stärke aneinander gebunden sind.

Um diese für die weitere Entwicklung der Theorie der Lösungen wichtige Frage zu untersuchen, schien der Ramaneffekt sehr geeignet. Als molekulares Streuphänomen liefert er eine ausgezeichnete Methode zur Erforschung des molekularen Zustandes des streuenden Systems. Kommen nämlich undissoziierte Moleküle in der Lösung vor, und sind in ihnen die Ionen mit chemischen Kräften gebunden, etwa von der Stärke wie bei gewöhnlichen nicht ionisierten Verbindungen, so werden sie ihren eigenen charakteristischen Ramaneffekt zeigen. Es werden also Ramanlinien auftreten, die den Ionen nicht zugeschrieben werden können. Es ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, durch Beobachtung des Ramaneffektes an einigen Elektrolytlösungen zu untersuchen, ob ein solcher Effekt in der Tat zu finden ist, und wieweit er uns Aufschluß über die Dissoziation geben kann.

B. Experimentelle Methode.

Bekanntlich tritt der Ramaneffekt mit sehr geringer Intensität auf. Wo die zu untersuchende Substanz nur einen Teil des gesamten Streusystems bildet (wie z. B. bei einer gelösten Substanz), ist die Intensität natürlich entsprechend kleiner. Für eine praktische Untersuchung ist es deshalb von Vorteil, zu versuchen, die sonst sehr langen Expositionszeiten dadurch zu vermindern, daß man durch geeigneten Bau des Apparates die Intensität des auf die photographische Platte des Spektrographen auffallenden Streulichtes steigert. Zur Erreichung dieses Zieles liegen im allgemeinen zwei Möglichkeiten vor. Erstens kann man die Beleuchtung der zu untersuchenden Substanz sehr intensiv machen und, unter Benützung eines Spektrographen kleiner oder nur mittlerer Öffnung, die gestreute Lichtintensität dadurch steigern, daß man das Streulicht einer tiefen Schicht der streuenden Substanz beobachtet. Diese Methode ist erstmals von Wood und seitdem von den meisten Forschern mit gutem Erfolg benutzt worden. Die zweite Methode, die in der vorliegenden Arbeit angewendet worden ist, besteht darin, daß man einen speziellen Spektrographen sehr großer Öffnung benutzt, ohne die Beleuchtung der streuenden Substanz sehr intensiv zu wählen.

Wie nachher gezeigt werden wird, führen beide Methoden zu kurzen Expositionszeiten. Aus folgenden praktischen Gründen können sie aber nicht vereint angewendet werden. Bei beiden Methoden setzt man am besten das Gefäß mit der streuenden Substanz unmittelbar vor den Spalt des Spektrographen, so daß das Licht, das etwa senkrecht zur Richtung der primären Strahlung gestreut wird, direkt in den Apparat gelangt. Sämtliche Punkte, die Licht effektiv in den Spektrographen einstrahlen können, liegen nun innerhalb eines konischen Raumes, dessen Winkel dem Öffnungswinkel der Kollimatorlinse entspricht. Es muß also dafür gesorgt werden, daß dieser Raum mit streuender Substanz ausgefüllt wird, um die Lichtstärke des Apparats überhaupt ausnutzen zu können. Hat die Kollimatorlinse einen großen Öffnungswinkel, so sieht man sofort, daß es nicht mehr praktisch ist, eine tiefe Schicht streuender Substanz zu benutzen; denn in diesem Falle würde das notwendige Volumen Substanz zu groß werden.

Obwohl die erste Woodsche Methode schon zu gutem Erfolg geführt hatte, war für diese Arbeit die Aufgabe gestellt, einmal den zweiten Weg zu begehen, um dadurch auf experimentelle Weise Aufschluß über seinen praktischen Wert zu gewinnen.

§ 1. Apparat.

A. Konstruktion des Spektrographen.

Das Verhältnis d/F (F = Brennweite; d = Durchmesser) einer Linse wird die relative Öffnung genannt. Bekanntlich ist dann die Lichtstärke dem Quadrat der relativen Öffnung proportional. Als Kollimatorlinse wurde ein äußerst lichtstarkes Meyersches Kinoplasmat (relative Öffnung = 1 : 1,5; F = 5 cm) gewählt. Eine zweite identische Linse wurde auch als Kameralinse benutzt. Durch vorhergehende photographische Prüfung wurde die Abbildung dieser Linsen als genügend gut festgestellt. Bei solchen sehr lichtstarken Linsen ist die geometrische Größe des Bildes klein, wegen der notwendig kurzen Brennweite. Um deshalb die Spektrallinien trennen und ihre Wellenlängen mit Genauigkeit feststellen zu können, muß man den Spalt des Spektrographen möglichst eng halten,

und auch eine größere Dispersion benutzen, als es gewöhnlich der Fall ist. Unser Ziel war, den Spektrographen so zu konstruieren, daß mit einer Spaltbreite von etwa 2×10^{-2} mm eine Wellenlängenbestimmung auf ± 1 Å möglich sein sollte. Es zeigte sich, daß es nötig war, einen speziellen Spalt zu bauen, dessen Konstruktion später beschrieben werden soll. Um die notwendige Dispersion zu erreichen, wurden drei Glasprismen benutzt. Das erste ist ein Rutherfordsches Prisma (Kantenlänge 6 cm), das zweite ein 66°-Prisma (Kantenlänge 7,5 cm) und das dritte ebenfalls ein 60°-Prisma (Kantenlänge

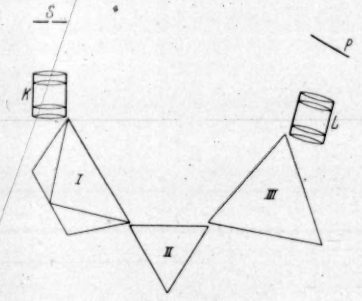


Fig. 1.

11 cm). Sämtliche Prismen wurden nach unseren Angaben von Leitz hergestellt. Das Rutherfordsche Prisma gibt eine Dispersion, die beinahe gleich der Dispersion zweier 60°-Prismen ist; es wurde deshalb bevorzugt, weil es kleinere Ablenkung des Strahls erzeugt. Dadurch wird erreicht, daß der Kollimator mit dem davorstehenden Ramangefäß nicht ungeeignet nahe der Kamera zu stehen kommt. Sämtliche Teile des Spektrographen sind auf einer gegossenen Metallplatte montiert. Die Anordnung zeigt schematisch Fig. 1. Mit der Kollimatorlinse K, die von der Fabrik her mit einem Schneckentrieb versehen ist, ist der Spalt S verbunden, und der ganze Kollimator ist so auf der Grundplatte montiert, daß er um eine vertikale und eine horizontale Achse gedreht werden kann. Jedes Prisma ist auf dem oberen Stock eines zweistöckigen Tischchens geeigneter Höhe festgeklemmt. Zwecks Einstellung steht jedes Tischchens auf drei Stellschrauben und ist innerhalb gewisser Grenzen als Ganzes auf der Grundplatte beweglich. Nach der Einstellung kann das Tischchen mittels eines Brückenstückes, das auf den unteren Stock drückt, auf der Grundplatte festgestellt werden. Die Kamera ist auf ähnliche Weise einstellbar. Sie ist ferner so gebaut, daß die photographische Platte P um eine vertikale Achse drehbar ist, so daß sie in die Brennebene des Spektrums gebracht werden kann. Die Platte kann man auch in vertikaler Richtung verschieben, um mehrere Spektren auf derselben Platte aufnehmen zu können. Fokussiert wird mittels des Schneckentriebes der Linse L.

Zur Justierung des Spektrographen mußte der besonderen Konstruktion wegen ein Hilfsfernrohr mit Gaußschem Okular benutzt werden. Im übrigen war das Vorgehen das übliche und soll hier nicht näher beschrieben werden. Die Prismen wurden so eingestellt, daß sie für die blaue Hg-Linie 4358 Å minimale Ablenkung gaben.

B. Der Spalt.

Wegen der Gleichheit der Kollimator- und Kamera-Linsen sind die Spektrallinien (d. h. die Abbildungen des Spaltes auf der photographischen Platte) genau so groß wie der Spalt selbst. Die Intensität einer Linie sollte also unabhängig von der Breite des Spaltes sein. Macht man nämlich den Spalt breiter, so gelangt mehr Licht in den Apparat, wird aber auf eine entsprechend größere Bildfläche der Platte verteilt. Die ersten Ramanaufnahmen, die zeigen sollten, ob dies bei unserm Apparat wirklich der Fall ist, ergaben aber, daß im Gebiet der zu benutzenden Spaltbreiten die Intensität der Linien stark zunahm, wenn der Spalt breiter gemacht wurde. Den Grund, auf den diese Erscheinung zurückgeführt werden konnte, soll Fig. 2 veranschaulichen. Die Kollimatorlinse ist durch K dargestellt und die gestrichelten Linien geben die Linsenöffnung an. Wie aus der Figur zu ersehen ist, kommt es für die volle Ausnützung dieser Öffnung sehr darauf an, daß die Backen, die den eigentlichen Spalt begrenzen, messerförmige Ränder haben. Sind sie, wie in Fig. 2a übertrieben

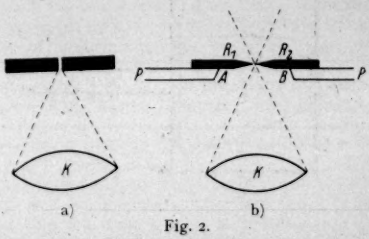


Fig. 2.

gezeichnet ist, stumpf geschliffen, so ist die effektive Spaltbreite für einen schräg einfallenden Lichtstrahl kleiner (vielleicht sogar Null) als für einen Strahl, der direkt von vorne kommt. Um deshalb die Lichtstärke der Linse überhaupt auszunutzen, muß man scharf geschliffene Spaltbacken haben, wie es in Fig. 2b dargestellt ist.

Die Kanten müssen außerdem noch genau einander gegenüber liegen. Es hat sich gezeigt, daß man für die Konstruktion eines solchen Spaltes von den üblichen Rasierklingen mit Vorteil Gebrauch machen kann. Die folgende Art Montierung hat sich als praktisch erwiesen. Eine Klinge wurde in zwei Hälften geschliffen und die beiden Teile ($R_1 R_2$ in Fig. 2) wurden, mit der gleichen Seite nach unten, brückenartig über ein Loch in einer planen Metallplatte P gelegt. Sie wurden oberst durch eine zweite Platte leicht angedrückt, so daß sie noch verschiebbar waren und unter einem Mikroskop parallel und in richtigen Abstand gebracht werden konnten. Dann wurden sie durch Anschrauben der zweiten Platte festgemacht. Um störende Reflexe zu vermeiden, ist es wichtig, daß die Ränder $A\,B$ des Lochs der Platte P genügend entfernt vom Spalt selbst stehen, weshalb das Loch als langgestreckter Schlitz ausgebildet wurde. Dieser Spalt hat sich im Verlauf der Untersuchung gut bewährt und wurde selbst den besten käuflichen Spalten vorgezogen.

C. Ramangefäß und Beleuchtung.

Fig. 3 zeigt die Anordnung von der Seite gesehen. Das Gefäß G hat eine konische Form, der Öffnung der Kollimatorlinse entsprechend. Das zur Beobachtung dienende Fenster F besteht aus einer planen Glasplatte, die angeschmolzen ist. Gefüllt wird durch ein Ansatzrohr A. Für die meisten Experimente wurde ein Gefäß mit Inhalt 620 ccs benutzt: in einigen Fällen jedoch ein

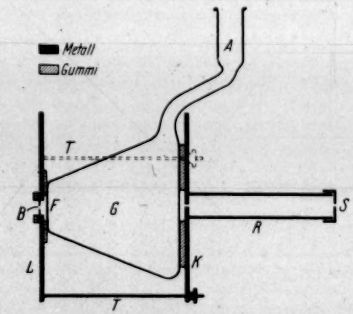


Fig. 3.

kleineres (165 ccs). Das Gefäß wird mit Gummiringen zwischen zwei kreisförmigen Metallplatten $L\,K$ gehalten, die mit drei dünnen Stäben T miteinander verbunden sind. Die hintere Platte trägt ein Metallrohr R, das zum Festhalten des Gefäßes und auch (wie unten beschrieben wird) zur Justierung der Achse dient. Dieser Apparat wird direkt vor den Spalt des Spektrographen gestellt, so daß die Blende B in der Platte L die Öffnung des Spektrographen genau begrenzt. Die Lage der Blende B ist so gewählt, daß sie nicht vom primären Licht getroffen wird, was zur Vermeidung von Reflexen nötig ist. Der Zwischenraum zwischen Blende und Spalt wird durch einen kleinen Gummiring lichtdicht geschlossen. Es ist wichtig, für jede Aufnahme die Lage der Blende B vor dem Spalt genau einzustellen, so daß die Achse des Gefäßes mit der optischen Achse des Kollimators übereinstimmt. Um dies zu erreichen, klemmt man das Gefäß erst so zwischen K und L, daß man längs seiner Achse blickt, wenn man durch das kleine Loch S im Rohr R die Mitte der Blende B ansieht. Man setzt dann eine kleine Glühbirne an Stelle der

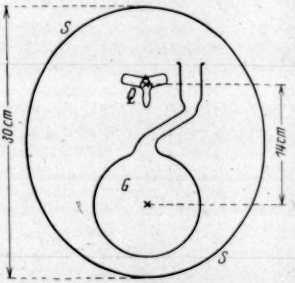


Fig. 4.

photographischen Platte der Spektrographenkamera, wodurch der Spalt farbig beleuchtet wird, und stellt nun das Gefäß so ein, daß der Spalt sichtbar ist, wenn man wieder durch S sieht. Auf diese Weise sorgt man dafür, daß die Seitenwände des Ramangefäßes nicht innerhalb des Gesichtsfeldes des Spektrographen zu liegen kommen. Die dem Spalt gegenüberstehende Fläche des Gefäßes liegt natürlich innerhalb des Gesichtsfeldes. Dies bedeutet einen Nachteil gegenüber der Woodschen Methode, wo durch besondere Form des Ramanrohres (die hier offenbar nicht anwendbar ist) die Reflexionen vom Hintergrund zum großen Teil vermieden sind. In unserm Falle wurde diese Fläche außen mattschwarz gestrichen, mit Ausnahme eines kleinen Fensters in der Mitte, das für die Einstellung der Achse nötig ist.

Das Gefäß wird von oben mittels einer kleinen Quecksilberlampe (220 V, 2,5 Amp.) belichtet. Um das Licht möglichst gut auszunutzen, sind die Achsen der Lampe und des Ramangefäßes so gestellt, daß sie in den beiden Brennlinien eines elliptisch-zylindrischen Metallspiegels liegen, wie es in Fig. 4 gezeigt ist, wo G das Gefäß, Q die Lampe, und S der umgebende Spiegel ist. Da

Tabelle I.

λ (Å)	4794	4675	4651	4587	4540	4531	4481	4416	4378	4275	4178	4063
D (mm)	0,000	0,660	0,801	1,204	1,525	1,592	1,956	2,464	2,792	3,756	4,828	6,370
λ gemessen	4794	4674	4651	4587	4540	4530	4480	4416	4378	4276	4179	4063
Fehler	(0)	— 1	0	0	0	— 1	— 1	0	(0)	+ 1	+ 1	(0)

der Spektrograph eine große Lichtstärke besitzt, erweist sich diese Art von Beleuchtung als vollkommen genügend. Dies hat den weiteren praktischen Vorteil, daß die Wasserkühlung des Ramangefäßes, die bei der Woodschen Methode nötig ist, hier vermieden wird. Es genügt, mit einem kleinen Ventilator einen leichten Luftstrom gegen die Lampe zu blasen, um die Temperatur des Gefäßes unterhalb 25° C zu halten. Um die genaue Brennzeit der Lampe zu kontrollieren, ohne ständig dabei sein zu müssen, wurde sie mittels Relais und Uhr automatisch registriert.

§ 2. Leistungen des Apparates.

A. Expositionszeiten.

Das Spektrum, das man mit dem beschriebenen Spektrographen erhält, mißt nur etwa 10 mm von der violetten *Hg*-Linie 4047 Å bis zum gelben Dublett 5770 und 5791 Å. Um die notwendige Auflösung der Linien zu erreichen, wurde der oben beschriebene besonders konstruierte Spalt auf eine Breite von $1-2\times10^{-2}$ mm gestellt. Diese Breite wird auch eine nicht überbelichtete Spektrallinie besitzen. Um noch die Lage eines so engen Schwärzungsbezirkes der photographischen Platte im Meßmikroskop gut ausmessen zu können und auch um Kornschwankungen beim Ausphotometrieren zu vermeiden, ist es nötig, Platten mit besonders feinem Korn zu verwenden. Diese Bedingung schließt aber die Verwendung hochempfindlicher Platten aus, da sie eine grobe Kornstruktur haben. Wir haben für die vorliegende Arbeit immer spezielle von Meyer (6) schon beschriebene Platten benutzt, für deren Herstellung wir der Firma Perutz unseren besten Dank aussprechen möchten. Sie wurden stets 5 Minuten bei 18° C mit Agfa-Hydrochinol entwickelt und in saurem Bad fixiert. Diese Platten haben sich in jeder Beziehung bewährt.

Obwohl dieser Spektrograph den Nachteil hat, daß Platten sehr großer Empfindlichkeit nicht anwendbar sind, und obwohl die Belichtung verhältnismäßig schwach ist, sind die notwendigen Expositionszeiten befriedigend kurz. Das Ramanspektrum von organischen Flüssigkeiten kann in wenigen Minuten, das von Wasser in etwa einer halben Stunde erhalten werden. Für Substanzen in Lösung hängt die Expositionszeit auch noch von der Konzentration ab: die benutzten Expositionszeiten betrugen zwischen zwei Minuten und mehreren Stunden.

B. Bestimmung der Wellenlängen.

Als Vergleichsspektrum zur Wellenlängenbestimmung wurde das Kupferbogenspektrum benutzt. Die Linien wurden mit Hilfe eines Zeissschen Komparatormikroskops, das eine Ablesung auf 10^{-3} mm genau erlaubt, ausgemessen und die Wellenlängen dann unter Benutzung der vereinfachten Hartmannschen Interpolationsformel ausgerechnet. Zur Prüfung der Genauigkeit dieses Verfahrens wurde zunächst einmal das Kupferbogenspektrum selbst ausgemessen. Die Resultate sind in Tab. I angegeben.

Die erste Zeile gibt die Wellenlängen (von den Tabellen von Eder und Valenta entnommen) an. Die zweite Zeile enthält die Abstände, von der Linie 4794 Å aus gemessen. In jedem Falle wurde das Meßmikroskop auf die Mitte der Linie eingestellt; wegen der Ungenauigkeit dieser Einstellung ist die letzte Stelle der Zahlen für die Abstände als unsicher anzusehen. Die Hartmannsche Formel

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{D - D_0},$$

worin λ die Wellenlänge und D der Abstand einer Linie ist, enthält drei Konstanten, zu deren Bestimmung man die Wellenlängen von drei Linien als bekannt ansehen muß. Es wurden hier die Linien 4794, 4378 und 4063 Å genommen, woraus die Konstanten sich berechnen zu: $\lambda_0 = 3007$; $C = 16438{,}3$; und $D_0 = -9{,}200$. In der dritten Zeile der Tabelle I sind die mit Hilfe dieser Formel gerechneten λ-Werte und in der vierten Zeile die Abweichungen dieser Werte von den Werten der ersten Zeile enthalten. Wenn man (wie in der Tabelle) die Wellenlängen nur bis auf ganze Å angibt, so sieht man, daß im ganzen Gebiet der Fehler nie mehr als 1 Å ist. Der Spalt, und damit auch die Breite einer nicht überbelichteten Spektrallinie, betrug bei dieser Aufnahme etwa 2×10^{-2} mm. Auf unserm kleinen Spektrum entspricht dies im violetten Gebiet bei 4000 Å einer Wellenlängenbreite von etwa 1,2 Å, und im blaugrünen Gebiet bei 4800 Å einer Wellenlängenbreite von etwa 3,9 Å. Trotzdem ist es möglich, wie Tab. I zeigt, die Wellenlängen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 Å anzugeben, indem man bei der Ausmessung auf die Mitte jeder Linie einstellt.

Bekanntlich ist der Ramaneffekt nicht durch die Verschiebung der Wellenlängen charakterisiert, sondern durch den Frequenzunterschied der primären und der sekundären Linie. Er

wird gewöhnlich in $\Delta\nu$-Werten angegeben, wo ν die Wellenzahl in cm^{-1} ist, und als „Frequenz" $\Delta\nu$ bezeichnet. Eine Ungenauigkeit von $\pm$ 1 Å in der Wellenlängenbestimmung bedeutet bei 4000 Å eine Ungenauigkeit im ν-Wert von etwa $\pm$ 7 cm^{-1}; und bei 4800 Å eine solche von etwa $\pm$ 4 cm^{-1}. Dies sind also die Fehlergrenzen, die man bei der Auswertung der Ramanaufnahmen in den günstigsten Fällen zu erwarten hat. In der Tat aber ließen sich aus verschiedenen Gründen nur wenige Ramanlinien so genau ausmessen, wie es bei den Kupferbogenlinien der Fall ist. Manchmal sind die Linien an sich unscharf oder sie liegen auf einem kontinuierlichen Hintergrund, der das Ausmessen wesentlich erschwert. Auch Linien von geringer Intensität, die bei okularer Betrachtung der Platte gut sichtbar sind, können manchmal im Meßmikroskop nur mit Schwierigkeit erkannt und ausgemessen werden. All dies hat zur Folge, daß nur in den günstigsten Fällen die Wellenlängen auf $\pm$ 1 Å genau bestimmt werden konnten: gewöhnlich ist mit einem Fehler von etwa $\pm$ 2 Å zu rechnen. In einigen Fällen sind die Ungenauigkeiten sogar noch größer. Im Vergleich zu der Woodschen Methode, mit der man durch Wahl eines geeigneten Spektrographen und Benutzung des Eisenbogenspektrums als Vergleichsspektrum Wellenlängen auf einen Bruchteil eines Å bestimmen kann, ist also unsere Methode verhältnismäßig ungenau. Doch wurde die Genauigkeit für die Zwecke der vorliegenden Arbeit als hinreichend angesehen; denn für eine Untersuchung der Dissoziation von Elektrolyten in Lösung kommt es zunächst mehr auf die Registrierung von Ramanlinien an, als auf die exakte Bestimmung ihrer Frequenzen.

Wie oben bemerkt, waren die mit diesem Apparat erhaltenen Ramanspektren oft von einem kontinuierlichen Hintergrund begleitet, der bei der Erkennung und Ausmessung der Linien störend wirkte. Zum Teil rührt dies vom kontinuierlichen Spektrum der Quecksilberlampe selbst her. Da der Hintergrund auch für verschiedene Lösungen sehr verschieden stark auftritt, muß er zum Teil dem streuenden System zugeschrieben werden. Außerdem aber wird ein Teil des Hintergrundes wahrscheinlich im Spektrographen selbst erzeugt. Die sehr lichtstarken Linsen bestehen notwendigerweise aus mehrlinsigen Systemen, und es müssen außerdem drei Prismen benutzt werden. Es sind also viele Glasflächen innerhalb des Spektrographen, die das Licht unregelmäßig reflektieren, was wohl zur Folge hat, daß ein Teil des Lichtes (besonders der klassisch gestreuten starken primären *Hg*-Linien) auf der Platte einen Schleier bildet. Dieser Nachteil, wie auch der, daß die unvermeidbare Verbreiterung der primären Linien durch Überbelichtung auf dem hier kleinen Spektrum sehr störend wirkt, scheint von der Natur dieser Methode nicht trennbar zu sein.

Da man nicht denselben Nullpunkt für die Ausmessung des Ramanspektrums und des auf derselben Platte aufgenommenen Vergleichsspektrums wählen kann, sei schließlich noch eine Bemerkung über die Methode gemacht, wie die Abstände der Ramanlinien mit den Abständen der Vergleichslinien gebracht wurden. Es wurden nämlich die drei zur Bestimmung der Hartmannschen Konstanten nötigen Kupferlinien von einem willkürlichen Nullpunkt aus gemessen. Mittels der so gewonnenen Interpolationsformel berechnete sich dann der entsprechende Abstand für eine Linie 4916 Å. Auf dem Ramanspektrum wurden nun die Abstände der unbekannten Ramanlinien von der gestreuten primären *Hg*-Linie 4916 Å aus gemessen und die so gewonnenen Abstände dann korrigiert zum Nullpunkt des Vergleichsspektrums, um mit Hilfe der Formel ihre Wellenlängen auszurechnen. Die 4916 Å *Hg*-Linie wurde deshalb gewählt, weil sie von nicht zu großer Intensität ist und immer als scharfe, leicht ausmeßbare Linie auf unseren Ramanspektren erscheint. Die anderen primären *Hg*-Linien sind wegen ihrer starken Überbelichtung auf dem Ramanspektrum als Vergleichslinien nicht geeignet. Für jede Platte wurde das Kupferbogenspektrum neu ausgemessen und diejenigen Linien als Vergleichslinien gewählt, die den zu bestimmenden Ramanlinien am nächsten lagen. Für die Auswertung der ν-Werte haben sich uns die Tabellen der Schwingungszahlen von Kayser als sehr nützlich erwiesen.

§ 3. Experimentelle Resultate und ihre Diskussion.

Wo nichts anderes gesagt ist, wurden stets die reinsten von Kahlbaum gelieferten Substanzen verwendet. Sie wurden in destilliertem Wasser gelöst und die Lösungen einmal oder mehrmals durch einen Schottschen Glastrichter filtriert.

Die Konzentrationen braucht man für die Zwecke der vorliegenden Arbeit nicht sehr genau zu wissen. Es genügte, das spezifische Gewicht bei Zimmertemperatur mit Hilfe eines Aräometers auf 0,005 genau zu bestimmen und die Konzentrationen aus den Landolt-Börnsteinschen oder sonstigen Tabellen graphisch zu interpolieren.

Da die Expositionszeiten nicht sehr lang zu sein brauchten, war es praktisch, für jede Lösung mehrere Aufnahmen mit einer Reihe von Expositionszeiten zu machen. Dies ist deshalb zu empfehlen, weil die Ramanlinien nicht alle dieselbe optimale Expositionszeit haben, sondern je nach ihrer Intensität und Lage nach kürzerer

oder längerer Zeit am besten sichtbar und ausmeßbar werden.

Damit die ν-Werte nicht bei jeder Substanz von neuem angegeben zu werden brauchen, sind sie für die in Frage kommenden primären Quecksilberlinien in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Die wichtigsten primären Linien.

λ (Å)	3650,2	3654,8	4046,8	4077,8	4358,3	4916,0
ν (cm^{-1})	27388	27353	24705	24516	22938	20336

Für die Intensitätsangaben der Ramanlinien werden folgende Abkürzungen gebraucht: s. st. = sehr stark; st. = stark; m. = mittelstark; schw. = schwach; s. schw. = sehr schwach. Auch d. = diffus und s. br. = sehr breit.

Über einige der Ergebnisse ist schon kurz berichtet worden (11) (28) (40). Sie sollen hier eingehender angegeben und diskutiert und mit den späteren Messungen anderer Forscher verglichen werden.

A. Lösungen stark und schwach dissoziierter Salze.

Schon vor Beginn der vorliegenden Arbeit hatten die Messungen verschiedener Forscher (7) an Salzlösungen gezeigt, daß nur der Ramaneffekt der Ionen gefunden wird. Dieses Resultat ist nachträglich von Ramaswamy (8) an Hand eines ziemlich umfangreichen experimentellen Materials als richtig bewiesen worden. Er findet nämlich in konzentrierten Lösungen von sieben verschiedenen Sulfaten immer dieselben, dem SO_4''-Ion zuzuschreibenden Ramanlinien; entsprechend zeigen sieben verschiedene Nitrate in Lösung nur die NO_3'-Ionlinien. Bei den Nitraten hat Gerlach (9) feststellen können, daß die stärkste Ramanfrequenz doch eine kleine Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung zeigt. Ähnliche geringe Frequenzunterschiede sind auch bei Sulfatlösungen von Embirikos (10) beobachtet worden. Dieser Effekt, der auf eine kleine gegenseitige Beeinflussung der Ionen hindeutet, ist aber so gering (es handelt sich um Frequenzunterschiede von weniger als 10 cm^{-1}), daß er nur mit Schwierigkeit festzustellen ist, und nicht als Beweis für die Existenz von undissoziierten Molekülen in der Lösung angesehen werden kann. Bei Lösungen gewöhnlicher Chloride sind keine Ramanlinien beobachtet worden; was sofort verständlich wird, wenn man diese Salze als vollkommen in einatomige Ionen zerfallen annimmt. (Chlorverbindungen — wie z. B. $SnCl_4$, $AsCl_3$ usw. — die den Salzcharakter überhaupt nicht oder nur in geringem Maße besitzen, und die erwartungsgemäß Ramanlinien in reinem Zustand zeigen, bieten für unsere Fragestellung kein Interesse, da sie in Lösung hydrolytisch stark zersetzt sind.)

Alle gewöhnlichen Salze scheinen, dem Ramaneffekt nach zu schließen, selbst in den konzentriertesten Lösungen vollkommen dissoziiert zu sein. Es war deshalb interessant, solche Lösungen zu untersuchen, bei denen aus anderen Eigenschaften (wie elektrischer Leitfähigkeit, chemischen Reaktionen usw.) auf geringe Dissoziation geschlossen werden kann. Die besten Beispiele solcher schwach dissoziierten Salze sind Merkurichlorid $HgCl_2$ und Merkurizyanid $Hg(CN)_2$. Es lag nahe, einen Vergleich mit stark dissoziierten Salzen ähnlichen Typs zu ziehen. Es wurde also zunächst eine nahezu gesättigte Lösung von KCl untersucht. Außer den Wasserbanden wurden erwartungsgemäß keine Ramanlinien gefunden. Bei einer nahezu gesättigten Lösung von $HgCl_2$ (0,2 Mol/ltr.) dagegen konnten, trotz der verhältnismäßig kleinen Löslichkeit der Substanz, kräftige Ramanlinien beobachtet werden (11). (Siehe Tab. III.)

Tabelle III.

$HgCl_2$-Lösung. Exp. $1^1/_4$ bis $2^3/_4$ St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4421	22613	4358,3	325
4301	23244	4358,3	306*
4099	24389	4046,8	316

Mittel: $\Delta\nu = 320$ cm^{-1}.

Die mit einem Stern bezeichnete Linie ist die von 4358,3 Å angeregte antistokessche Linie. Auf der Platte liegt sie innerhalb der Überstrahlung der primären Linie und konnte deshalb nicht so genau wie die anderen ausgemessen werden. Ihr Wert wurde nicht zur Bildung des Mittelwertes $\Delta\nu = 320$ cm^{-1} benutzt.

Gleichzeitig und unabhängig veröffentlichten Braun und Engelbrecht (12) Messungen an derselben Substanz in Lösung. Sie fanden ebenfalls den Wert $\Delta\nu = 320$ cm^{-1} in Wasser und den etwas höheren Wert $\Delta\nu = 332$ cm^{-1} in Essigester-Lösung. Ungefähr zur gleichen Zeit erschienen auch Resultate von Krishnamurti (13), der bei $HgCl_2$-Kristallen eine starke Linie (312 cm^{-1}) und eine schwächere (318 cm^{-1}) beobachten konnte.

Wie ein Vergleich mit KCl sofort zeigt, kann das Auftreten von Ramanlinien in der Lösung als ein Beweis dafür betrachtet werden, daß das Salz nicht vollkommen ionisiert ist, sondern vor-

wiegend als undissoziiertes Molekül vorkommt. Denn wären nur einatomige Ionen vorhanden, so wären keine Kernschwingungen (d. h. kein Ramaneffekt) möglich.

Bei Merkurizyanid mußte ein Vergleich mit einem stark dissoziierten Zyanid angestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine konzentrierte Lösung von *KCN* untersucht. (Siehe Tab. IV.)

Tabelle IV.

KCN-Lösung. Exp. $^1/_4$ bis 1 St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4793	20858	4358,3	2080
4419	22623	4046,8	2082

Mittel: $\Delta\nu = 2081$ cm^{-1}.

Die gefundene Frequenz, die mit dem früheren Befund von Petrikaln und Hochberg (14) übereinstimmt, schreiben wir den *CN'*-Ion zu, da das Salz in Lösung sicher weitgehend dissoziiert ist. Dagegen hatten die Messungen von Petrikaln und Hochberg (l. c.), wie auch von Dadieu und Kohlrausch (15), gezeigt, daß in organischen Verbindungen der gebundenen *CN*-Gruppe erheblich größere Werte zukommen (wie z. B. in C_6H_5CN $\Delta\nu$ = etwa 2230 cm^{-1}; in CH_3CN 2246 cm^{-1}).

Durch Messung des $\Delta\nu$-Wertes für $Hg(CN)_2$ in Lösung bestand also die Möglichkeit, zu entscheiden, ob die *CN*-Gruppe dort als freies Ion oder als gebundene Gruppe vorkommt. Es wurde eine nahezu gesättigte Lösung von $Hg(CN)_2$ (0,35 Mol/ltr.) untersucht (11). (Siehe Tabelle V.)

Tabelle V.

$Hg(CN)_2$-Lösung. Exp. 1 $^1/_2$ bis 2 St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4822	20732	4358,3	2206
4440	22516	4046,8	2189

Mittel: $\Delta\nu = 2195$ cm^{-1}.

Die Linie bei 4822 Å liegt in einem Gebiet, wo die verwendete Platte eine verhältnismäßig kleine Empfindlichkeit besitzt und erscheint deshalb nur schwach. Ihre Ausmessung ist weiter wesentlich erschwert, weil in diesem Gebiet auch primäre *Hg*-Linien geringer Intensität vorkommen. Der von dieser Linie gewonnene Wert $\Delta\nu = 2206$ cm^{-1} muß deshalb als etwas unsicher gelten. In der Bildung des Mittelwertes $\Delta\nu = 2195$ cm^{-1} ist ein größeres Gewicht auf dem aus der Linie bei 4440 Å gewonnenen Wert gelegt worden.

Man sieht, daß der Wert für $Hg(CN)_2$ bedeutend höher als der für ein *CN'*-Ion ist und daß er viel näher dem Wert für eine organisch gebundene *CN*-Gruppe liegt. Daraus folgern wir, daß wir es im Falle des $Hg(CN)_2$ mit undissoziierten Molekülen in der Lösung zu tun haben.

Seitdem diese Untersuchungen gemacht worden sind, ist eine große Zahl von Veröffentlichungen über den Ramaneffekt der *CN*-Gruppe erschienen. In Übereinstimmung mit unseren Resultaten finden Pal und Sengupta (16) den Wert 2080 cm^{-1} und Dadieu (17) 2078 cm^{-1} für das *CN'*-Ion in Lösung. Für $Hg(CN)_2$ im Kristall gibt Krishnamurti (18) den Wert 2192 cm^{-1}. (Er findet auch eine schwache Linie bei 276 cm^{-1}, die vielleicht der Schwingung *Hg* gegen *CN* entspricht.) Ferner finden Petrikaln und Hochberg (19) in Methylalkohol-Lösung 2204 cm^{-1} und Braun und Engelbrecht (20) in wäßriger Lösung 2195 cm^{-1}. Die letztgenannten Autoren konnten auch eine schwache Linie mit $\Delta\nu = 260$ cm^{-1} in der Lösung beobachten; sie wurde der Schwingung *Hg* gegen *CN* zugeschrieben. Daß die kovalent gebundene *CN*-Gruppe immer einen höheren $\Delta\nu$-Wert als das *CN'*-Ion hat, ist weiter durch eine große Anzahl von Messungen bestätigt worden, die Dadieu (17) in eine Tabelle zusammengestellt hat. Die Werte für die organischen Verbindungen liegen zwischen 2225 und 2266 cm^{-1}. Nur die Komplex-Ionen, die von Pal und Sengupta (21) und Braun und Engelbrecht (20) untersucht worden sind, zeigen Werte, die zwischen den Werten für die organisch gebundene *CN*-Gruppe und das *CN'*-Ion liegen. Man kann daraus den Zusammenhang zwischen der kovalenten Natur der Bindung und der Ramanfrequenz ersehen, was unsere Schlüsse über das Verhalten des Merkurisalzes in Lösung stützt.

B. Salzsäure.

Nach den Messungen von Wood und Dieke (22) gibt das *HCl*-Molekül im gasförmigen Zustand eine Ramanfrequenz 2885 cm^{-1}. Im flüssigen *HCl* finden Saland und Sandow (23) den davon nicht sehr verschiedenen Wert 2781 cm^{-1} in Übereinstimmung mit der Messung von Daure (24). In wäßriger Lösung ist die Säure sicher weitgehend dissoziiert; sie besitzt aber einen beträchtlichen Dampfdruck über der Lösung, woraus man auf ein Gleichgewicht zwischen *HCl*-Molekülen in der Gas- und Flüssigkeitsphase schließen muß. Da die *HCl*-Moleküle in der reinen Substanz einen Ramaneffekt geben, sollte es möglich sein, durch den Ramaneffekt die Existenz dieses undissoziierten Teiles in der

Lösung nachzuweisen. Ein früher derartiger Versuch von Carelli, Pringsheim und Rosen (7) ergab aber ein negatives Resultat. Da diese Forscher nur eine $n/2$-Lösung benutzten, haben wir ähnliche Experimente mit größeren Säurekonzentrationen durchgeführt, bei denen eine größere Konzentration von undissoziierten Molekülen zu erwarten wäre.

Die Platten wurden möglichst lange belichtet, d. h. bis die kontinuierliche Schwärzung zu störend wurde. Da diese Schwärzung wohl zum Teil von Reflexion und Streuung der primären *Hg*-Linien im Spektrographen (besonders 4358 Å) herrührt, wurden auch einige Aufnahmen unter Benutzung eines hellen Gelbfilters vor dem Spektrographenspalt gemacht; dieses Filter absorbierte zum großen Teil die blaue und die violetten *Hg*-Linien, ließ aber das Gebiet durch, in dem die von 4046,8 Å angeregte zu erwartende Ramanlinie liegen sollte.

Die Lösungen wurden durch Einleitung von *HCl*-Gas zuerst bei 0° C gesättigt und dann auf Zimmertemperatur gebracht. Es wurden Versuche sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wie auch im Winter bei einer Lufttemperatur von etwa 0° C gemacht. Die längste Expositionszeit betrug 23 Stunden. In keinem Falle wurde auch nur eine Spur von einem Ramaneffekt des undissoziierten Moleküls gefunden. Da es als sicher angesehen werden muß, daß doch *HCl*-Moleküle in der Lösung existieren, kann man dieses negative Ergebnis nur erklären, indem man sagt, daß ihre Konzentration so klein sein muß, daß die Intensität des Ramaneffektes mit unserer Anordnung nicht mehr wahrnehmbar war.

Wir haben auch versucht, einen Effekt für *HCl* bei Lösung in organischen Mitteln zu beobachten. Man findet hier nur eine äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit, was auf einen sehr kleinen Dissoziationsgrad der Säure hinweist. Als Lösungsmittel wurden Benzol, Xylol und CCl_4 benutzt. Um klare Lösungen zu erhalten, mußten die Flüssigkeiten unter Schutz gegen Feuchtigkeit in das Ramangefäß destilliert und dort mit trockenem *HCl*-Gas gesättigt werden. Sämtliche Experimente verliefen negativ. Auf dieses Resultat ist aber vielleicht kein allzu großes Gewicht zu legen, da die Löslichkeiten nicht sehr groß sind und die Lösungsmittel ihren eigenen intensiven und komplizierten Ramaneffekt geben, was bei der Betrachtung der Spektren sehr störend wirkt. Bei Benzol tritt auch ein kontinuierlicher Hintergrund auf.

C. Fluorwasserstoffsäure.

Es folgt aus dem Wert des Dampfgewichtes, daß im gasförmigen Zustand Fluorwasserstoff polymerisiert ist. Leitfähigkeits- und Überführungszahlenmessungen sind als Stütze für die Ansicht benutzt worden (25), daß außer undissoziierten *HF*-Molekülen auch HF_2'-Ionen in Lösung vorhanden sind, die bei der Dissoziation der starken Säure H_2F_2 entstehen. Um zu untersuchen, ob sich solche Komplexe im Ramaneffekt bemerkbar machen, haben wir eine 40 proz. Lösung (etwa 22,5 Mol/ltr. *HF*) genommen.

Das Gefäß bestand aus Metall mit Paraffinwachs überzogen. Zur Vermeidung von Reflexion an den Wänden wurde das Wachs mit einer Suspension von Ruß schwarz gemacht. Auf die freie Oberfläche der Lösung wurde eine dünne Schicht von reinem Paraffinöl gegossen, als Schutz für den Spektrographen gegen die Säuredämpfe. Belichtet wurde von oben durch die freie Oberfläche und das gestreute Licht gelangte durch ein in der Wand des Gefäßes mit Wachs befestigtes Flußspatfenster in den Spektrographenspalt.

Die Ramanspektren zeigen einen ziemlich starken kontinuierlichen Hintergrund, der zu den Expositionszeiten eine obere Grenze von etwa $3^1/_2$ Stunden setzte. Es konnten, abgesehen von den schwachen Wasserbanden, keine Ramanlinien gefunden werden, d. h. kein Beweis für die Existenz von Komplexen oder undissoziierten Molekülen in der Lösung. Wegen dem kontinuierlichen Spektrum aber besteht immerhin noch die Möglichkeit, daß schwache Linien verdeckt wurden.

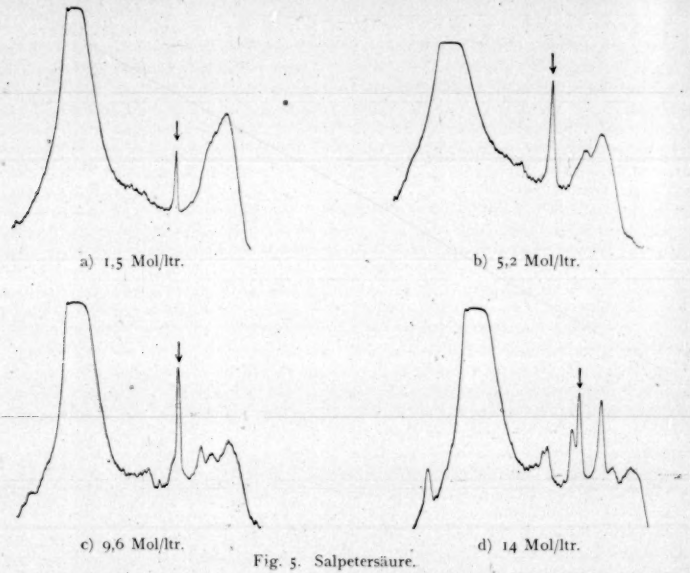
Wegen der Gefahren einer Zerstörung des Apparats durch die sauren Dämpfe konnten konzentriertere (rauchende!) Lösungen nicht untersucht werden.

D. Salpetersäure.

Schon 1928 in einer der ersten Anwendungen des Ramaneffekts auf Elektrolytlösungen bemerkten Carelli, Pringsheim und Rosen (7), daß das Ramanspektrum einer konzentrierten HNO_3-Lösung komplizierter ist als das Spektrum einer $NaNO_3$-Lösung. Im Anfang unserer Untersuchungen veröffentlichte im Dezember 1929 Rao (26) Resultate für eine Reihe von Säurekonzentrationen. Den Intensitätsverlauf der Ramanlinien mit wachsender Verdünnung erklärte er auf Grund der elektrolytischen Dissoziation. Kurz danach erschien eine Notiz von Kinsey (27), worin er ähnliche schon im Mai 1929 erhaltene Resultate beschreibt, die aber mit den Raoschen nicht völlig in Übereinstimmung stehen.

Wir haben vier Konzentrationen (14 Mol/ltr.; 9,6 Mol/ltr.; 5,2 Mol/ltr. und 1,5 Mol/ltr.) untersucht (28). Die Resultate für die konzentrierteste Lösung sind in Tab. VI enthalten. Höhere Konzentrationen konnten wegen Zersetzung bei Belichtung nicht benutzt werden.

Durch Verdünnung wurden nur die Intensitäten der Linien beeinflußt, nicht aber



a) 1,5 Mol/ltr. b) 5,2 Mol/ltr. c) 9,6 Mol/ltr. d) 14 Mol/ltr.

Fig. 5. Salpetersäure.

Tabelle VI.

HNO_3 14 Mol/ltr. Exp. 3 St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4622	21630	4358,3	1308
4567	21890	4358,3	1048
4549	21977	4358,3	961
4495	22241	4358,3	697
4484	22295	4358,3	643
4274	23391	4046,8	1314
4226	23656	4046,8	1049
4193	23843	4046,8	962

Mittlere $\Delta\nu$-Werte: 1311 (st.); 1048 (s. st.); 961 (m.); 697 (schw.); 643 cm^{-1} (schw.).

ihre Lagen. Fig. 5 gibt die Photometerkurven für die vier Konzentrationen wieder, woraus die Intensitätsänderungen ersehen werden können. Die Figur zeigt nur die von 4358,3 Å angeregten Linien: die von 4046,8 Å angeregten Linien weisen dasselbe Verhalten auf. Für jede Lösung war die Ramanbelichtungszeit dieselbe, so daß normalerweise die Intensität des Effekts der Säurekonzentration proportional sein sollte. Betrachten wir zunächst Fig. 5a für die verdünnteste Lösung: links ist die primäre *Hg*-Linie 4358,3 Å und rechts die (von 4046,8 Å angeregte) Wasserbande, die hier die charakteristische unsymmetrische Form aufweist. Dazwischen sehen wir die einzige von 4358,3 Å angeregte Ramanlinie ($\Delta\nu = 1048$ cm^{-1}). Diese mit einem Pfeil angedeutete Linie müssen wir dem NO_3'-Ion zuschreiben, weil sie auch bei den Lösungen sämtlicher Nitrate vorkommt (8). Wir haben dies an einer nahezu gesättigten Lösung von Natriumnitrat verifiziert (Tab. VII).

Tabelle VII.

$NaNO_3$-Lösung. Exp. 3 St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4567	21890	4358,3	1048
4499	22221	4358,3	717
4261	23462	4077,8	1046
4226	23656	4046,8	1049

Mittlere $\Delta\nu$-Werte: 1048 (s. st.); 717 cm^{-1} (schw.).

Die schwache Linie (717 cm^{-1}) des Nitrations ist in Fig. 5 nicht sichtbar. Betrachten wir nun Fig. 5b, so sehen wir, wie die Intensität der Ionenlinie mit steigender Konzentration erst zunimmt. Dabei wird die Wasserbande deutlich doppelt (29). Bei der nächst höheren Konzentration (Fig. 5c) ist aber die Intensität der Ionenlinie nicht so viel größer geworden, wie man es

aus der erhöhten Säurekonzentration erwarten würde; ferner sehen wir die ersten Andeutungen neuer Linien: $\Delta\nu = 1311$ (neben der Wasserbande), 961, 697 und 643 cm^{-1}. Gehen wir schließlich zu der 14molaren Säure über, so bemerken wir sofort, daß die Intensität der Ionenlinie tatsächlich anomalerweise abgenommen hat, trotzdem mehr Säure in der Lösung ist. Gleichzeitig nehmen die übrigen, dem NO_3'-Ion sicher nicht zugehörigen Linien rasch an Intensität zu. (Daß die Frequenz 1311 cm^{-1}, die in der Figur als Linie bei 4622 Å zufällig neben der doppelten Wasserbande auftritt, nicht dieser zugehört, wird klar, wenn man die entsprechende von 4046,8 Å angeregte Linie betrachtet. Sie ist in Fig. 5d links von der *Hg*-Linie 4358,3 Å zu sehen, wo hingegen keine Wasserbande liegt.)

Die Erklärung dieses hier beschriebenen anomalen Intensitätsverlaufes ist offenbar die, daß mit steigender Konzentration der Säure die Ionenkonzentration kleiner wird, infolge Bildung einer neuen Molekülart, die durch die Ramanfrequenzen 1311, 961, 697 und 643 cm^{-1} charakterisiert ist. Machen wir nun mit Rao die plausible Annahme, daß diese Moleküle undissoziierte Säuremoleküle sind, so erhalten wir in Fig. 5 ein schönes Bild vom Gang der elektrolytischen Dissoziation dieser Säure.

Durch Intensitätsmessungen der stärksten Linien hat Rao (26) (30) diesen Fall auch quantitativ behandelt. Den so errechneten Dissoziationsgrad diskutiert er, insbesondere in Hinsicht auf die elektrische Leitfähigkeit.

Die Frequenzen 697 und 643 cm^{-1} (bei ihm 685 und 638 cm^{-1}) schreibt Rao dem NO_3'-Ion zu. Aus ihrem Intensitätsverlauf in Fig. 5, der ganz analog dem der Molekül-Linien 1311 und 961 cm^{-1} ist, müssen wir sie aber doch wohl dem undissoziierten HNO_3-Molekül zuordnen. Dies ist in Einklang mit dem Befund von Kinsey und auch Carelli, Pringsheim und Rosen (l. c.), obwohl diese Autoren etwas verschiedene Zahlen angeben. Als Beweis für seine Zuordnung gibt Rao an, daß er die betreffenden zwei Linien auch bei Lösungen von Nitraten findet. Dies widerspricht aber den Resultaten sämtlicher anderer Forscher (siehe besonders Ramaswamy (8)), die neben der sehr starken Linie 1048 cm^{-1} nur eine einzige schwache Linie (etwa 720 cm^{-1}) finden (vgl. Tab. VII). Die Raosche Zuordnung scheint also auf eine Verwechselung zurückzuführen zu sein. Die Frequenz 3321 cm^{-1}, von Rao als HNO_3-Frequenz angegeben, fehlt bei uns wie auch bei Kinsey und Carelli, Pringsheim und Rosen.

Daß die Dissoziation keine starke Temperaturabhängigkeit haben kann, wird durch zwei Aufnahmen gleicher Expositionszeit gezeigt, die für die 14molare Säure mit dem Gefäß in einem Wasserbad gewonnen wurden, einmal bei 5° bis 10° C (mit Eis gekühlt) und einmal bei 70° bis 75° C (elektrisch geheizt). Es ergaben sich keine merklichen Intensitätsunterschiede.

Mittels allgemeiner Betrachtungen (siehe G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 71ff.) läßt sich der Einfluß der Reaktion

$$NO_3' + H^+ \rightarrow HNO_3$$

auf den Ramaneffekt theoretisch übersehen. Das Hinzutreten des *H*-Atoms wird nämlich zwei Einflüsse haben. Erstens werden alle Frequenzen der NO_3-Gruppe im Ramaneffekt verschoben auftreten, auch diejenigen, die bei dem freien NO_3'-Ion aus Symmetriegründen im Ramaneffekt verboten sind. Eine ähnliche Störung erfährt das NO_3'-Ion auch in Nitratkristallen. Wir werden also einen gewissen Parallelismus erwarten können zwischen dem Ramaneffekt des HNO_3-Moleküls und dem der Nitratkristalle. Aus der nachstehenden Tabelle VIII ersieht man, daß dies tatsächlich der Fall ist. Die Werte für Kristalle sind von P. Krishnamurti (Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930) gemessen worden. Die Zahlen bedeuten cm^{-1}.

Tabelle VIII.

NO_3'-Ion in Lösungen	HNO_3-Molekül	Nitrat-Kristalle
—	[3321]	—
—	1311 (s. st.)	1350—1396 (st.)
1048 (s. st.)	961 (s. st.)	1021—1069 (s. st.)
717 (s. schw.)	697 } (schw.)	709—733 (schw.)
	643 }	

Daß bei HNO_3 zwei Frequenzen der einen Kristallfrequenz 709 bis 733 cm^{-1} entsprechen, erklärt sich wohl aus der zweifachen Entartung dieser Schwingung.

Zweitens werden gegenüber der NO_3-Gruppe durch Bindung des *H*-Atoms neue Schwingungsarten entstehen, die möglicherweise im Ramaneffekt erscheinen können. Wegen der kleinen Masse des *H*-Atoms werden wir unter den entsprechenden Frequenzen mindestens eine mit großem $\Delta\nu$-Wert (über 3000 cm^{-1}) erwarten. Die von Rao angegebene Frequenz 3321 cm^{-1} (obwohl sie von uns und anderen nicht beobachtet worden ist) könnte vielleicht als eine solche aufgefaßt werden.

E. Jodsäure.

Nach den Leitfähigkeitsmessungen von Murray-Rust und Hartley (31) verhalten sich Jodsäure und Salpetersäure in alkoholischer Lösung sehr ähnlich, und zwar als schwach dissoziierte Säuren. Da nun Salpetersäure sich in Wasser auch durch ihren Ramaneffekt als teilweise un-

dissoziiert erkennen läßt, schienen uns ähnliche Experimente mit HJO_3-Lösungen von Interesse.

Die Säure wurde von uns selbst durch Oxydation von Jod mit Chlorsäure (32) hergestellt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert[1]). Es wurde eine Reihe von Lösungen (von 10 n. bis 0,85 n.) untersucht. Der Ramaneffekt ist in diesem Falle so kräftig, daß er bei den konzentriertesten Lösungen in 2 bis 5 Minuten erhalten wurde. Es konnte aber im Gegensatz zu HNO_3 keine Abhängigkeit von der Konzentration beobachtet werden, so daß HJO_3 sich in Lösung als vollkommen in Ionen gespalten verhält. Es sind daher nur die Mittelwerte aus den Resultaten für sämtliche Lösungen in Tab. IX angegeben.

Tabelle IX.

HJO_3-Lösungen.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4515	22142	4358,3	796
4485	22290	4358,3	648
4423	22603	4358,3	335
4215	23718	4077,8	798
4181	23911	4046,8	794
4156	24055	4046,8	650

Mittlere $\Delta\nu$-Werte: 796 (s. st.); 649 (m.); 335 (m.) cm^{-1}.

Sämtliche Linien dieser Säure sind, ebenfalls im Gegensatz zu HNO_3, diffus; besonders die stärkste (796 cm^{-1}), die als eine etwa 100 cm^{-1} breite Bande vorkommt. Die in der Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf die Mitte jeder Linie.

Es wurde auch eine konzentrierte $NaJO_3$-Lösung untersucht. Wegen der kleinen Löslichkeit ($< 0{,}5$ n.) und infolge Auftretens eines starken Hintergrundes konnten nur die stärksten Linien (796 cm^{-1} wie bei HJO_3) beobachtet werden.

Jodsäure ist auch von Dickenson und Dillon (7) gemessen worden. Sie finden bei einer 45 proz. Lösung nur zwei von unseren Frequenzen (800 und 329 cm^{-1}). Ferner findet Nisi (33) außer der Linie 802 cm^{-1}, die mit unserer recht gut übereinstimmt, noch zwei weitere bei 393 und 317 cm^{-1}, wobei vielleicht die letzte mit unserer (335 cm^{-1}) übereinstimmen kann. Die mittlere Linie 649 cm^{-1} ist also nur von uns beobachtet worden. Es ist uns nicht möglich, eine Erklärung für diese Diskrepanzen zu geben.

1) Herrn Dr. Strasser vom Chemischen Institut, Leipzig, bin ich für seine Hilfe zu Dank verpflichtet.

F. Schwefelsäure.

Es ist von mehreren Forschern beobachtet worden, daß der Ramaneffekt einer konzentrierten Schwefelsäurelösung verschieden ist von dem einer verdünnten Lösung oder einer Sulfatlösung. Dabei erwähnen alle das Auftreten eines äußerst starken kontinuierlichen Spektrums. Bei Schaefer, Matossi und Aderhold (34) z. B. trat es so intensiv auf, daß überhaupt keine Ramanlinien erkannt werden konnten, bis die Säure mit 4 Teilen Wasser verdünnt wurde. Dieses kontinuierliche Spektrum ist besonders von Wavilow und Tummermann (35) untersucht worden, die es als Fluoreszenz einer Verunreinigung zu erklären versuchen.

Systematisch ist der Ramaneffekt an einer Reihe von H_2SO_4-Lösungen verschiedener Konzentrationen von Bell und Fredrickson (36) und von Nisi (33) aufgenommen worden. Bell und Fredrickson fanden nur eine Schwächung der Linien bei zunehmender Verdünnung, die besonders zwischen 45 und 35 Proz. rasch erfolgt. Dagegen konnte Nisi (l. c.) andere anomale Intensitätsänderungen mit Verdünnung feststellen, die er in Zusammenhang mit der Dissoziation der Säure bringt. Nisi bemerkt aber, daß seine Aufnahmen unter nicht konstanten Bedingungen und mit unregelmäßig gewählten Expositionszeiten gemacht wurden.

Wir haben nun eine Reihe von Schwefelsäurekonzentrationen untersucht und haben, um klare Verhältnisse zu schaffen, in jedem Falle eine Expositionszeit gewählt, die der Säurekonzentration umgekehrt proportional war (28). Wären also keine Anomalitäten vorhanden, so müßten für jede Lösung dieselben Linien mit identischen Intensitäten erscheinen. Während der Experimente wurden die Lösungen gegen Luftfeuchtigkeit geschützt.

Die Resultate von der Ausmessung der Platten sind in Tab. X enthalten, und die gemittelten $\Delta\nu$-Werte sind in Tabelle XI zusammengestellt.

Die von Nisi angegebenen Intensitätsanomalitäten schätzte er durch okulare Betrachtung seiner Platten ab: wir haben dagegen unsere Platten ausphotometriert. Die Registrierkurven für vier Konzentrationen (es handelt sich wieder nur um die von 4358,3 Å angeregten Ramanlinien) sind in Fig. 6 so zusammengestellt, daß gleiche Wellenlängen ungefähr übereinander zu stehen kommen. Die Ramanlinien sind hier nicht so ausgeprägt, wie bei HNO_3 (Fig. 5) der Fall war, weil das starke kontinuierliche Spektrum bei H_2SO_4 das Ausphotometrieren wesentlich erschwert. Die Anomalitäten, die hauptsächlich den Befund von Nisi bestätigen, sind aber deutlich zu sehen. Mit abnehmender Säurekonzentration (Kurve I bis IV) nimmt eine mit einem

Tabelle X.

H_2SO_4-Lösungen.

Konzentration	Ramanlinie λ(Å)	Ramanlinie ν(cm^{-1})	Primäre Linie λ(Å)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
100 Vol. Proz.	4633	21578	4358,3	1360
Exp.: 15, 20 und	4587	21795	4358,3	1143
25 Min.	4536	22040	4358,3	898
	4466	22385	4358,3	553
	4435	22542	4358,3	396
	4282	23347	4046,8	1358
	4243	23562	4046,8	1143
	4203	23786	4046,8	919
	4142	24136	4046,8	569
90 Vol. Proz.	4593	21766	4358,3	1172
	4566	21895	4358,3	1043
	4539	22025	4358,3	913
	4470	22365	4358,3	573
	4440	22516	4358,3	422
	4226	23656	4046,8	1049
	4203	23786	4046,8	919
	4147	24107	4046,8	598
75 Vol. Proz.	4591	21775	4358,3	1163
	4565	21900	4358,3	1038
	4538	22030	4358,3	908
	4473	22350	4358,3	588
	4442	22506	4358,3	432
	4226	23656	4046,8	1049
	4203	23786	4046,8	919
50 Vol. Proz.	4600	21733	4358,3	1205
	4565	21900	4358,3	1038
	4534	22049	4358,3	889
	4476	22335	4358,3	603
	4443	22501	4358,3	437
	4227	23651	4046,8	1054
	4201	23797	4046,8	908
25 Vol. Proz.	4567	21890	4358,3	1048
	4553	21957	4358,3	981
	4535	22046	4358,3	892
	4474	22345	4358,3	593
	4442	22506	4358,3	432
	4253	23506	4046,8	1199
	4226	23656	4046,8	1049
	4213	23729	4046,8	976
	4146	24113	4046,8	592
10 Vol. Proz.	4600	21733	4358,3	1205
	4568	21885	4358,3	1053
	4554	21953	4358,3	985
	4474	22345	4358,3	613
	4443	22501	4358,3	437
	4225	23662	4046,8	1043

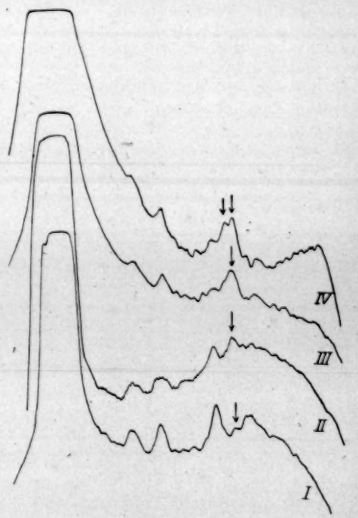
Pfeil bezeichnete Linie (1046 cm^{-1}), die in der 100 proz. Säure kaum sichtbar ist, an Intensität zu; dagegen nimmt gleichzeitig die stärkste Linie (etwa 900 cm^{-1}) der reinen Säure an Intensität ab. Diese entgegengesetzten Intensitätsänderungen kann man erklären, indem man die Linie 1046 cm^{-1} dem HSO_4'-Ion und die Linie bei etwa 900 cm^{-1} dem H_2SO_4-Molekül zuordnet. Die Intensitätsänderungen entsprechen dann der

Tabelle XI.

H_2SO_4-Lösungen. Zusammengestellte gemittelte $\Delta\nu$-Werte.

Säure-Konzentration (Vol. Proz.)	Gemittelte $\Delta\nu$-Werte (cm^{-1}) aus Tabelle X						
100	1359	1143	—	—	908	561	396
90	—	1172	1046	—	916	586	422
75	—	1163	1043	—	913	588	432
50	—	1205	1046	—	898	603	437
25	—	1199	1048	978	892	592	432
10	—	1205	1048	985	—	613	437
			Mittel 1046 (HSO_4')	Mittel 982 (SO_4'')			

ersten Stufe der elektrolytischen Dissoziation, wobei die Anzahl der Ionen auf Kosten der undissoziierten Moleküle mit der Verdünnung zunimmt. Diese Erklärung findet auch eine starke



I 100 Proz.; II 90 Proz.; III 50 Proz.; IV 25 Proz.

Fig. 6. Schwefelsäure.

Stütze im Ramaneffekt einer $KHSO_4$-Lösung (siehe unten). In Fig. 6 Kurve IV erscheint links neben der HSO_4'-Linie 1046 cm^{-1} eine neue Linie 982 cm^{-1}, die bei höheren Konzentrationen nicht zu sehen war; sie wird ebenfalls mit einem Pfeil angedeutet. Dies entspricht der Disso-

ziation der HSO_4'-Ionen unter Bildung von SO_4''-Ionen, denen diese Linie 982 cm^{-1} zugeordnet wird. Daß dies die richtige Erklärung ist, folgt auch aus der Tatsache, daß diese Frequenz bei Lösungen aller normaler Sulfate gefunden wird (siehe Ramaswamy (8)). Bei weiterer Verdünnung bis zu 10 Vol. Proz. wird diese Linie erwartungsgemäß stärker. (Die Pfeile in Tab. XI geben die Richtungen zunehmender Intensität an.) Auch hier, wie bei der Salpetersäure, haben wir im Ramaneffekt ein schönes Bild der (hier zweistufigen) Dissoziation der Säure. Die übrigen Linien der 100 proz. Säure scheinen mit Verdünnung nicht nur schwächer, sondern auch allmählich etwas nach größeren Wellenlängen verschoben zu werden (siehe Tab. XI). Hierfür können wir noch keine Erklärung geben.

Die Ramanbande des Wassers, die erst bei 25 Vol. Proz. zu sehen ist, scheint hier im Gegensatz zu HNO_3 nicht doppelt zu sein.

Die HSO_4'-Ionlinie 1046 cm^{-1} beschreibt Nisi als mittelstark bei der reinen Säure, während sie bei uns kaum sichtbar ist. Da aber diese Linie durch einen verhältnismäßig kleinen Zusatz von Wasser herauskommt, ist die Nisische Beobachtung vielleicht dadurch zu erklären, daß seine Säure wasserhaltig war.

Als Beweis für die Richtigkeit der obenstehenden Erklärung der Kurven der Fig. 6, geben wir noch die Resultate für eine konzentrierte Lösung von $KHSO_4$ (Tab. XII) wieder:

Tabelle XII.

$KHSO_4$-Lösung. Exp. $2^1/_2$ bis $3^3/_4$ St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4568	21885	4358,3	1053
4552	21962	4358,3	976
4474	22345	4358,3	593
4228	23645	4046,8	1060
4215	23718	4046,8	987

Mittlere $\Delta\nu$-Werte: 1056 (m.); 982 (m.); 593 cm^{-1} (schw.).

Ein Vergleich mit Tab. XI zeigt, daß neben der HSO_4'-Linie (1046 cm^{-1}, hier gemessen 1056 cm^{-1}) noch die SO_4''-Linie (982 cm^{-1}) auftritt; was nach unseren Anschauungen für eine teilweise Dissoziation des HSO_4'-Ions in der $KHSO_4$-Lösung spricht[1]).

1) Die Schwefelsäure ist in letzter Zeit von R. M. Bell und W. R. Fredrickson (Phys. Rev. **37**, 1562, 1931) erneut untersucht worden. In Übereinstimmung mit unserem Befund finden sie, daß die Intensität der Linien mit $\Delta\nu = 1046$ cm^{-1} mit der Verdünnung zunimmt. Das Auftreten der SO_4''-Ion-Linien ($\Delta\nu = 982$ cm^{-1}) mit fortgesetzter Verdünnung beobachteten sie aber nicht, sondern bemerken nur, daß die Linien mit $\Delta\nu = 1046$ cm^{-1} diffus werden. Aus der Übereinstimmung der Frequenz 1046 cm^{-1} mit der bei Salpetersäure gefundenen Frequenz 1048 cm^{-1} glauben die Autoren, sie einer den beiden Säurelösungen gemeinsamen Molekülart (sie schlagen das hydratisierte H^+-Ion vor) zuschreiben zu müssen. Dies können wir aber nicht als richtig ansehen. Man braucht sich nur daran zu erinnern, daß die Frequenz 1048 cm^{-1} auch in allen neutralen Nitratlösungen sehr stark auftritt. Etwas verschoben wird sie ja auch in allen Nitratkristallen gefunden. Es dürfte zweifellos sein, daß wir es hier mit einer Frequenz des NO_3'-Ions zu tun haben. Die Übereinstimmung mit der Frequenz des HSO_4'-Ions kann nur eine zufällige sein.

G. Trichloressigsäure und Dichloressigsäure.

Aus den Resultaten für Schwefelsäure (siehe oben), bei der die erste Dissoziationsstufe schon durch Verdünnung bis 90 Vol. Proz. weitgehend hervorgerufen wird, folgt, daß allgemein bei den starken Säuren eine beträchtliche Konzentration von undissoziierten Molekülen höchstens bei sehr hohen Gesamtkonzentrationen zu erwarten ist. Um einen starken oder überhaupt einen Effekt zu finden, kommen also nur Substanzen in Frage, die eine große Löslichkeit besitzen. Ferner schien es uns wie bei H_2SO_4 vorteilhaft, Säuren zu wählen, die man, zum Vergleich mit ihren Lösungen, auch noch wasserfrei und in flüssigem Zustand untersuchen kann. Es wurden daher Experimente mit der sehr starken Trichloressigsäure (Schmelzpunkt 57° C) und der mittelstarken Dichloressigsäure (Schmelzpunkt 10° C) ausgeführt.

Wir haben CCl_3COOH-Lösungen in Konzentrationen von 8,8 n. bis 1,6 n. untersucht. Der Ramaneffekt zeigte nur eine normale Schwächung mit abnehmender Konzentration: Anomalitäten, die von der Dissoziation herrühren könnten, wurden nicht gefunden. Tab. XIII gibt die Resultate für die konzentrierteste Lösung, weil hier die Linien, die von einem starken kontinuierlichen Spektrum begleitet sind, am besten ausmeßbar waren. (Tab. XIII. Siehe nächste Seite.) Die antistokesschen Linien sind in der Tabelle mit Sternchen bezeichnet.

Es wurden auch Aufnahmen mit der reinen geschmolzenen Säure gemacht. Zu diesem Zwecke wurde das Ramangefäß in ein Wasserbad von etwa 70° C gebracht. Während der Belichtung trat eine teilweise Zersetzung ein, unter Bildung eines weißen Niederschlages. Die Platten zeigten gegenüber der Lösung keine neuen Ramanlinien.

Aus dem Ramaneffekt kann man also in diesem Falle nichts über die Dissoziation der Säure in Lösung aussagen. Dies aber scheint wohl nicht so verwunderlich, wenn man einen

Vergleich mit dem Ramaneffekt des CCl_4 zieht (37). Man sieht nämlich, daß die Effekte bei CCl_4 und CCl_3COOH weitgehend analog sind. Eine Frequenz bei 1650 cm^{-1}, die bei anderen Karbonsäuren vorkommt und der $C=O$-Gruppe zugeschrieben worden ist (38), wurde in unserem Falle nicht beobachtet. Hieraus wird wahrscheinlich gemacht, daß die inneren Schwingungen der *COOH*- bzw. *COO'*-Gruppe, die hauptsächlich an der Ionisation teilnimmt, bei unserer Säure zum Ramaneffekt keinen Beitrag liefern[1]).

Tabelle XIII.

CCl_3COOH-Lösung 8,8 n. Exp. $^1/_4$ bis 1 St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1}	λ (Å)	
4523	22103	4358,3	835
4492	22256	4358,3	682
4443	22501	4358,3	437
4412	22659	4358,3	279
4395	22747	4358,3	191
4323	23126	4358,3	188*
4304	23228	4358,3	290*
4277	23374	4358,3	436*
4191	23854	4046,8	851
4164	24009	4046,8	696
4119	24271	4046,8	434
4094	24419	4046,8	286

Mittlere $\Delta\nu$-Werte: 843 (m. d.); 689 (m. d.); 436 (s. st.) 286 (s.); 190 cm^{-1} (s.).
(* = Antistokessche Linie.)

Dichloressigsäure wurde nur in reinem Zustand aufgenommen. Hier setzte nach kurzer Belichtung eine braune Verfärbung ein, die im Ramanspektrum von einem immer intensiver werdenden kontinuierlichen Hintergrund begleitet war. Demzufolge konnten nur die ersten zwei Aufnahmen ausgewertet werden (Tab. XIV), wobei aber der Hintergrund sehr störend wirkte.

Gegen die Zuordnung der Linie bei 4611 Å (siehe Tab. XIV) zu der primären Linie 4358,3 Å spricht das Fehlen einer analogen von 4046,8 Å angeregten Ramanlinie. Doch wegen dem kontinuierlichen Spektrum konnte dies nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Für die in der Tabelle bevorzugte Zuordnung zu der primären Linie 4046,8 Å spricht aber die Tatsache, daß die so gefundene Frequenz 3024 cm^{-1} in dem von Dadieu und Kohlrausch (39) der C—H-Schwingung zugeschriebenen Frequenzbereich

1) Kürzlich erschienen auch Resultate von J. C. Ghosh und B. C. Bar (Journ. Phys. Chem. **35**, 1735, 1931) für eine konzentrierte Lösung von CCl_3COOH. Eine völlige Übereinstimmung mit unseren Resultaten ist nicht vorhanden. Wichtig für unsere Zwecke ist aber, daß eine $C=O$-Frequenz bei 1650 cm^{-1} nicht beobachtet wurde.

Tabelle XIV.

$CHCl_2COOH$. Exp. $^1/_4$ bis 2 St.

Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
4611	21681	4046,8	3024
4518	22128	4358,3	810
4492	22256	4358,3	682
4442	22506	4358,3	432
4408	22680	4358,3	258
4182	23905	4046,8	800
4161	24026	4046,8	679
4116	24289	4046,8	416

Mittlere $\Delta\nu$-Werte: 3024 (m. d.); 805 (m. d.); 681 (m.); 424 (m.); 258 cm^{-1} (m. s. br. — wahrscheinlich doppelt).

liegt. Vergleichen wir nun die Effekte für CCl_3COOH und $CHCl_2COOH$, so sehen wir, daß sie mit Ausnahme dieser Linie (3024 cm^{-1}) ähnlich sind. Analogerweise kommt eine Linie mit fast der gleichen Frequenz (3019 cm^{-1}) bei $CHCl_3$ vor (37), die aber bei CCl_4 fehlt. Wir können daher diese Frequenz wohl mit Sicherheit der C—H-Schwingung zuschreiben, und sehen dann, wie die inneren Schwingungen der Karboxyl-Gruppe auch hier keinen Ramaneffekt zu geben scheinen. Mittels des Ramaneffekts läßt sich hier also nichts über die Dissoziation aussagen. Aufnahmen mit Dichloressigsäure in Lösung wurden daher nicht gemacht.

H. Lösungen von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd.

Endlich haben wir noch Lösungen von *NaOH* und *KOH* untersucht, die bis jetzt noch nicht anderweitig gemessen worden sind. Bei *NaOH* (10,4 n.) sowie auch bei *KOH* (12,6 n.) wurde dieselbe Frequenz ($\Delta\nu = 3615 \pm 20$ cm^{-1}) gefunden (40). Die Resultate sind in Tab. XV angegeben:

Tabelle XV.

NaOH- und *KOH*-Lösungen. Exp. $^1/_4$ bis 1 St.

Lösung	Ramanlinie		Primäre Linie	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
	λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	
NaOH (10,4 n.)	5172	19330	4358,3	3608
	4744	21073	4046,8	3632
	4207	23763	3654,8 / 3650,2	3608 (Mittel)
KOH (12,6 n.)	5169	19341	4358,3	3597
	4741	21087	4046,8	3618
	4206	23769	3654,8 / 3650,2	3602 (Mittel)

Mittlerer $\Delta\nu$-Wert: 3615 ± 20 cm^{-1} (m. d.).

Der $\Delta\nu$-Wert ließ sich aus folgenden Gründen nicht genauer bestimmen. Die Ramanlinien sind alle etwas diffus. Die von 4358,3 Å angeregte Linie liegt in einem Spektralgebiet, wo wegen der kleinen Dispersion unseres Spektrographen eine genaue Wellenlängenbestimmung überhaupt nicht möglich ist. Ferner ist die von 4046,8 Å angeregte Linie bei 4742 Å von dem hier stark auftretenden kontinuierlichen Spektrum so bedeckt, daß ihre Ausmessung sehr schwierig ist. Die dritte Linie ist von zwei ungefähr gleich starken primären Linien erzeugt (siehe Tab. XV). Sie besteht also aus zwei unscharfen, nicht getrennten Linien und es kann nur ein Mittelwert angegeben werden.

Die erwähnte Frequenz trat in diesen konzentrierten Lösungen allein auf, d. h. ohne die gewöhnlichen Wasserbanden. Nach Verdünnung zur halben Konzentration erschien sie wieder, jetzt auf den langwelligen Rändern der Wasserbanden.

Sie könnte vielleicht als eine sehr intensiv gewordene Teilbande des Wassers aufgefaßt werden, da bei reinem Wasser einige Autoren neben der bekannten Doppelbande eine dritte sehr schwache Bande von ungefähr dieser Frequenz angegeben haben. Die Existenz dieser dritten Teilbande scheint aber zweifelhaft zu sein (siehe Meyer(29)), und wir haben sie in anderen Fällen nie beobachtet. Wir schreiben daher die betreffende Frequenz lieber dem OH'-Ion zu. Diese Zuordnung findet auch eine Stütze in der Arbeit von Krishnamurti(18), der bei $NaOH$-Kristallen scharfe Linien mit $\Delta\nu = 3630\ \mathrm{cm}^{-1}$ findet. Da es sich um wasserfreie Kristalle handelt, ist eine Zuordnung der Linien zum Wasser ausgeschlossen[1]).

Wir haben schon oben in Zusammenhang mit Merkurizyanid bemerkt, daß der $\Delta\nu$-Wert des CN'-Ions wesentlich kleiner ist als der einer gebundenen CN-Gruppe. Es ist deshalb interessant, einmal das OH'-Ion mit der gebundenen OH-Gruppe zu vergleichen. Wasser zeigt eine breite Doppelbande mit mittlerem $\Delta\nu =$ etwa $3410\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Literatur bei Meyer (29)). Im Falle von Kristallwasser (41) ist diese Bande durch zwei schärfere Komponenten ersetzt (etwa 3400 und $3490\ \mathrm{cm}^{-1}$). Vermutlich haben wir es hier mit dem Effekt einer gebundenen Hydroxyl-Gruppe zu tun. Es ist daher verwunderlich, daß bei organischen OH-Verbindungen keine entsprechende Frequenz beobachtet wird, oder höchstens bei Methylalkohol, wo Dadieu und Kohlrausch (42) eine Bande mit mittlerem $\Delta\nu = 3388\ \mathrm{cm}^{-1}$ angegeben haben. Jedenfalls scheint der Wert für das OH'-Ion wesentlich größer als der für die gebundene OH-Gruppe zu sein. Im Vergleich mit dem CN-Falle liegen also die Verhältnisse hier gerade umgekehrt, so daß eine allgemeine Aussage über den Einfluß von Ionisation auf die Ramanfrequenz nicht möglich zu sein scheint.

1) In letzter Zeit haben auch J. L. Thompson und J. R. Nielsen (Phys. Rev. **37**, 1669, 1931) mit Heliumanregung an einer 10 n. $NaOH$-Lösung dieselbe Frequenz gefunden. Sie geben eine Breite von $30\ \mathrm{cm}^{-1}$ an, mit einem Intensitätsmaximum bei $3608 \pm 4\ \mathrm{cm}^{-1}$. Unsere Zuschreibung zum OH'-Ion betrachten sie als sicher richtig.

Zusammenfassung.

Die Konstruktion eines sehr lichtstarken Spektrographen (relative Öffnung 1 : 1,5) und seine Verwendung für Ramaneffekt-Messungen an Elektrolytlösungen wurden beschrieben. Es zeigte sich, daß die Nachteile der Methode (besonders Kleinheit des Spektrums und Streuung im optischen System) doch so störend werden, daß, abgesehen von besonderen Fällen, diese Methode der Woodschen nicht vorzuziehen ist.

Es wurde gefunden, daß der Ramaneffekt imstande ist, in einigen Fällen Aufschluß über die elektrolytische Dissoziation zu geben. Gewöhnliche Salze zeigen in Lösung nur den Effekt der Ionen, scheinen also vollkommen (oder wenigstens sehr weitgehend) dissoziiert zu sein. Bei Überprüfung dieses Ergebnisses wurde gefunden, daß in denjenigen Fällen ($HgCl_2$ und $Hg(CN)_2$), wo aus anderen Eigenschaften auf geringe Dissoziation geschlossen werden kann, auch der Ramaneffekt die Existenz von undissoziierten Molekülen in der Lösung beweist. Im Falle der starken Säuren konnten bei Salpetersäure und Schwefelsäure Änderungen des Ramaneffekts mit der Konzentration beobachtet werden, die von Änderungen des Dissoziationsgrades herrühren. Die teilweise Dissoziation des HSO_4'-Ions in einer Lösung von $KHSO_4$ wurde auch nachgewiesen. Bei den anderen untersuchten Substanzen (HCl, HF, HJO_3, CCl_3COOH, $CHCl_2COOH$, $NaOH$, KOH) konnte kein Zusammenhang zwischen Ramaneffekt und elektrolytischer Dissoziation gefunden werden.

Die vorliegende Arbeit wurde 1929—1931 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Dem „Department of Scientific and Industrial Research" der britischen Regierung bin ich für ein Stipendium, das die Ausführung der Arbeit in Leipzig ermöglichte, sehr dankbar. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. P. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine vielen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank aussprechen. Für ihr freundliches Interesse darf ich auch den Herren Dr. E. H. L. Meyer und Dr. H. Sack danken.

Literaturverzeichnis.

1) Siehe E. Hückel, Ergebnisse der exakten Wissenschaften **3**, 199, 1924; dort weitere Literaturangaben.

2) G. N. Lewis und M. Randall, „Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances", McGraw-Hill Book Comp., New York 1923.
3) M. B. Jacobs und C. V. King, Journ. Phys. Chem. **34**, 1013, 1930; ebenda **34**, 1303, 1930.
4) K. Fajans, Trans. Faraday Soc. **23**, 357, 1927.
5) N. Bjerrum, Medd. Kopenhagen **7**, H. 9, 1926.
6) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **31**, 510, 1930.
7) Unter anderen: A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928; R. G. Dickenson und R. T. Dillon, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 334, 1929; S. K. Mukherjee und P. N. Sengupta, Ind. Journ. Phys. **3**, 503, 1929.
8) C. Ramaswamy, Ind. Journ. Phys. **5**, 193, 1930.
9) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930.
10) N. Embirikos, Zeitschr. f. Phys. **65**, 266, 1930.
11) L. A. Woodward, Physik. Zeitschr. **31**, 792, 1930.
12) H. Braun und G. Engelbrecht, Zeitschr. f. phys. Chemie, Abt. B, **10**, 1, 1930.
13) P. Krishnamurti, Nature **125**, 892, 1930; Ind. Journ. Phys. **5**, 113, 1930.
14) A. Petrikaln und J. Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chem., Abt. B, **4**, 299, 1929.
15) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138**, 804, 1929; **138**, 613, 1929.
16) N. N. Pal und P. N. Sengupta, Ind. Journ. Phys. **5**, 13, 1930.
17) A. Dadieu, Wien. Ber. **139**, 629, 1930.
18) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 651, 1930.
19) A. Petrikaln und J. Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chem., Abt. B, **8**, 440, 1930.
20) H. Braun und G. Engelbrecht, Zeitschr. f. phys. Chem., Abt. B, **11**, 409, 1931.
21) N. N. Pal und P. N. Sengupta, Ind. Journ. Phys. **5**, 611, 1930.
22) R. W. Wood und G. H. Dieke, Phys. Rev. **35**, 1355, 1930.
23) E. O. Saland und A. Sandow, Phys. Rev. **35**, 214, 1930.
24) P. Daure, Trans. Faraday Soc. **25**, 825, 1929.
25) C. W. Davies und L. J. Hudleston, Journ. Chem. Soc. **125**, 260, 1924; J. D. C. Anthony und L. J. Hudleston, Journ. Chem. Soc. **127**, 1122, 1925.
26) R. Rao, Nature **124**, 762, 1929; siehe auch: Proc. Roy. Soc. **127** A, 279, 1930.
27) E. L. Kinsey, Phys. Rev. **35**, 284, 1930.
28) L. A. Woodward, Physik. Zeitschr. **32**, 212, 1931.
29) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **31**, 699, 1930.
30) R. Rao, Proc. Amsterdam **33**, 632, 1930.
31) D. M. Murray-Rust und H. Hartley, Proc. Roy. Soc. **126**, 84, 1929.
32) A. B. Lamb, W. C. Bray und W. J. Geldard, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1636, 1920.
33) H. Nisi, Jap. Journ. Phys. **5**, 119, 1929.
34) C. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Physik. Zeitschr. **30**, 581, 1929.
35) S. J. Wavilow und L. A. Tummermann, Zeitschr. f. Phys. **54**, 270, 1929.
36) R. M. Bell und W. R. Fredrickson, Nature **125**, 802, 1930.
37) R. M. Langer und W. F. Meggers, Journ. Washington Bureau Standards **4**, 711, 1930.
38) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138**, 419, 1929.
39) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138**, 635, 1929.
40) L. A. Woodward, Physik. Zeitschr. **32**, 261, 1931.
41) C. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Zeitschr. f. Phys. **65**, 289, 1930.
42) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **139**, 80, 1930.

(Eingegangen 30. Juli 1931.)

Über das innermolekulare Potential der Substituenten und dessen Einfluß auf die Stabilität von cis- und trans-Isomeren (Dichloräthylene und Dichloräthan). Dazu Angaben über die Stabilität von Valenzwinkeln.

Von H. A. Stuart[1]).

I. Einleitung.

Im allgemeinen gilt bei einem Paar von cis- und trans-Isomeren die trans-Form als die thermodynamisch stabilere. Nun haben kürzlich Ebert und Büll[2]) durch genaue Untersuchung des Gleichgewichtgemisches der beiden Dichloräthylene bei 300°, das sie von beiden Seiten her erhalten, festgestellt, daß die cis-Form überwiegt und zwar finden sie bei der genannten Temperatur 63 Proz. cis- und 37 Proz. trans-Moleküle. Es ist also bei den Dichloräthylenen die cis-Form die thermodynamisch stabilere.

Dieser Befund mag auf den ersten Blick befremden, zumal bei anderen Äthylenderivaten mit Substitueneten wie *COOH* oder C_6H_5 die trans-Form die stabilere, d. h. die energieärmere ist. Dasselbe gilt, wie die Beobachtungen zeigen, für Dichloräthan, $C_2H_4Cl_2$.

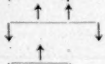
Es möge daher im folgenden gezeigt werden, wie auf Grund unserer heutigen Kenntnisse von der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Atomen (van der Waalssche Kräfte) diese Stabilitätseigenschaften erklärt werden können. Da wir dazu Näheres über die Stabilität der Valenzwinkel und die Größe der Wirkungssphäre des *Cl*-Atomes wissen müssen, besprechen wir zunächst einige Methoden und Ergebnisse, die uns darüber Auskunft zu geben vermögen.

II. Stabilität der Valenzwinkel und Kernabstände.

Vom Verfasser wird an einer anderen Stelle[3]) gezeigt, wie sich aus den Verbrennungswärmen

1) Z. Z. International Research Fellow, Berkeley, University of California.
2) L. Ebert und R. Büll, Zeitschr. Phys. Chem. A. **152**, 451, 1931.
3) H. A. Stuart, erscheint gleichzeitig in Phys. Rev. **38**.

Tabelle I.

Deformationsschwingung im Molekül	Wellenlänge in μ	Frequenz in cm^{-1}	Energie zur Deformation des Valenzwinkels in cal/Mol		Abstand der Kerne in cm^{-8}
			um 5^0	um 10^0	
HCN [1]	14,1	710	197	788	$H-C=1{,}1$
C_2H_2 [2] 	13,7	730	193	772	$H-C=1{,}1$
CO_2 [3]	14,8	730	510	2040	$C-O=1{,}25$
CS_2 [4]	13,4	747	1030	4120	$C-S=1{,}5$

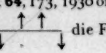
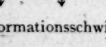
von Isomeren und aus dem Gang derselben innerhalb gewisser Reihen von Benzolderivaten Schlüsse auf die Größe der Wechselwirkungsenergie und der Wirkungssphäre von Substituenten wie NO_2 und CH_3 ziehen lassen. Leider fehlen für den vorliegenden Zweck genaue Messungen der Verbrennungswärmen der entsprechenden Chlorderivate des Benzols, Methans, Äthans und Äthylens, so daß wir uns nur die dort bei anderen Substituenten gewonnene Erfahrung, daß Valenzwinkel sehr stabil sind, zunutze machen können. Änderungen von mehr als 10^0 infolge der Anziehung oder Abstoßung der gebundenen Gruppen dürften im allgemeinen nicht vorkommen.

Auch aus optischen Daten lassen sich Schlüsse auf die Stabilität eines Moleküls gegen Deformationen der Valenzwinkel oder der Kernabstände ziehen. Bei einigen einfachen Molekülen wie Cyanwasserstoff, Azetylen, Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff, wo die Eigenfrequenzen, Deformations- und Valenzschwingungen[1]) und die Kernabstände des Moleküls bekannt sind, lassen sich unter der Annahme, daß die Schwingungen harmonisch sind, was für kleinere Winkeldeformationen bis etwa 10^0 oder Verschiebungen der Kerne bis etwa 0,1 Å.E. genähert richtig ist, leicht die Energien berechnen, die zu Winkeldeformationen oder zu Abstandsänderungen der Kerne nötig sind. In Tab. I finden sich einige Deformationsenergien in cal/Mol, nämlich die Energien, die nötig sind, die Kerne senkrecht zur Valenzrichtung soweit zu verschieben, daß der Valenzwinkel am C-Atom, der in diesen Fällen immer 180^0 beträgt, um 5^0 bzw. 10^0 verkleinert wird[2]). Wie man sieht, sind diese Energien recht groß und übersteigen bereits bei 10^0 durchweg die Energie der Temperaturbewegung bei Zimmertemperatur, $kT \sim 600$ cal/Mol.

Die zu einer Deformation der Winkel um 5^0 erforderlichen Verschiebungen der Kerne betragen etwa 0,1 Å.E.

Für einige andere Moleküle lassen sich aus den Ultrarot- und Ramanspektren wenigstens die tiefsten Eigenfrequenzen angeben, die als Deformationsschwingungen in Frage kommen. So finden sich für CH_4[3]) Deformationsschwingungen bei 1300 und 1500 cm^{-1}, für C_2H_4[4]) solche bei 950, 1440 cm^{-1} und höheren Frequenzen und im Falle des CH_3Cl[3]) solche bei 1000 und 1500 cm^{-1}. Man

1) R. M. Badger und J. L. Binder, Phys. Rev. **37**, 800, 1931.

2) Die Deutung des Azetylenspektrums ist noch nicht in befriedigender Weise gelungen. R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 173, 1930 ordnet der Deformationsschwingung δ_1  die Frequenz 1330 cm^{-1} und der anderen Deformationsschwingung δ_1  die Ultrarotbande bei 13,7 μ mit der Frequenz 730 cm^{-1} zu, was sicher nicht richtig ist, da δ_1 optisch inaktiv ist. Mit $\delta_1 = 1330$ cm^{-1} würden wir übrigens für eine Deformation von 5^0 600 cal/Mol, also eine noch größere Stabilität als die in Tab. I angegebene erhalten. Andrerseits sollte die Energie für eine Verrückung der H-Kerne senkrecht zur Valenzrichtung $H-C$ für C_2H_2 dieselbe wie für HCN sein, da in beiden Molekülen das C-Atom dreifach gebunden ist. So scheint uns die hier gewählte Zuordnung vernünftig.

3) Vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum, 228, Berlin 1930.

4) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 173, 1930. Da die Deformationsschwingung hier nur ungefähr bekannt ist, sind die Energiewerte nur angenähert richtig.

1) Unter Deformationsschwingungen verstehen wir mit R. Mecke, Zeitschr. Elektr. Chem. **36**, 589, 1930, Schwingungen, bei denen sich die Kerne senkrecht zur Valenzrichtung bewegen, unter Valenzschwingungen solche, bei denen die Bewegung in der Valenzrichtung erfolgt.

2) Bei der Berechnung ist $E = 2\pi^2 \cdot \mu \cdot \nu^2 \cdot a^2$, wo μ die reduzierte Masse und a die Verschiebung der Kerne aus der Ruhelage bedeuten, gesetzt worden. Die reduzierten Massen sind für $HCN \mu \sim m_H$; für $C_2H_2 \mu = \frac{2 \cdot m_C \cdot m_H}{m_H + m_C}$ und für $CO_2 \mu = \frac{m_C \cdot 2\,m_O}{2m_O + m_C}$.

3) Vgl. Schaefer-Matossi l. c.

4) R. Mecke l. c.

Tabelle II.

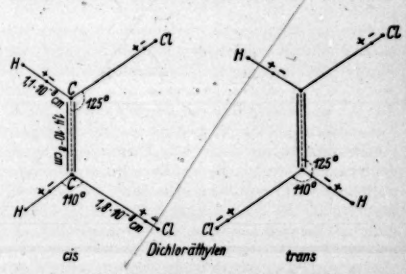
Valenzschwingung im Molekül	Wellenlänge in μ	Frequenz in cm^{-1}	Energie zur Veränderung des Kernabstandes um $0{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm in cal/Mol	Kernabstand in 10^{-8} cm
$C-H$ in HCN ←——→←	$3{,}0_4$	3290	4650	$H-C=1{,}1$
$C=O$ in CO_2 →——←←	$7{,}8_6$	1273	11100	$C=O=1{,}25$
$C-Cl$ in CH_3Cl	$14{,}1^{1})$	710	ca. 2200	$C-Cl=1{,}8_1$

erkennt, daß nirgends Schwingungen auftreten, die zu kleineren Deformationsenergien als den in Tab. I angegebenen führen konnten. Vielmehr sind die Deformationsenergieen für ein H-Atom, das an ein C-Atom mit einer Doppelbindung oder an ein solches mit vier einfachen Bindungen gebunden ist, noch größer. Das ist auch zu erwarten, da die Wechselwirkung (Abstoßung) benachbarter, an dasselbe C-Atom gebundener H-Atome die Stabilität erhöhen muß.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß infolge der Wechselwirkung von Gruppen Valenzwinkel im allgemeinen um nicht mehr als 10° deformiert werden. Eine Ausnahme bildet z. B. die $COOH$-Gruppe, deren innermolekulares Potential besonders groß, nämlich ~ 5000 cal ist. Hier können die Winkel am C- und O-Atom um 20 und mehr Grad verkleinert sein. Ebensowenig vermag die Energie der Temperaturbewegung, etwa die Schwingungsenergie einer um eine Valenzrichtung drehbare Gruppe[1]) die Winkel um mehr als 10° zu deformieren. Verbiegungen hervorgerufen durch Deformationsschwingungen kommen weniger in Frage, da diese bei Zimmertemperatur meist noch nicht genügend angeregt sind.

Fragt man schließlich nach der Energie die nötig ist, um die Kerne in der Valenzrichtung zu verschieben, so ergeben sich für Verschiebungen von 0,1 Å.E., wie Tab. II zeigt, 10 bis 20mal größere Energiebeträge, als sie zu einer ebenso großen Verschiebung senkrecht zur Valenzrichtung oder zu einer Winkeldeformation von 5° erforderlich sind. Die Abstände der Kerne in den Molekülen sind also, wenn man nicht zu ganz hohen Temperaturen übergeht, konstant und lassen sich nicht merklich durch die Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen benachbarten Atomen und Atomgruppen verändern. Wir müssen daher erwarten, daß auch beim Einbau eines freien homöopolaren Moleküls in ein Kristallgitter die Kernabstände konstant bleiben.

Schließlich brauchen wir noch einen Anhaltspunkt über die Größe der Wirkungssphäre des Cl-Atoms. Aus Hendricks[1]) Röntgenuntersuchungen an Kristallen des $C_6H_6Cl_6$ ergibt sich der Minimalabstand der Chloratome zweier benachbarter Moleküle zu $3{,}7_4 \cdot 10^{-8}$ cm. Das ist der Abstand, auf den sich zwei Chloratome in der Richtung der größten Ausdehnung der Wirkungssphäre oder Elektronenwolke ohne Abstoßung



nähern können, da wir für diesen Abstand Gleichgewicht zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften oder ein Minimum der potentiellen Energie haben. Der Abstand, auf den sich zwei Cl-Atome desselben Moleküls, etwa die beiden Cl-Atome im Methylenchlorid CH_2Cl_2 ohne Abstoßung nähern können, ist sicher kleiner, da die Wirkungssphäre bei einem gebundenen Cl-Atom nicht kugelsymmetrisch um den Kern verteilt ist, vielmehr zeigt die Richtung der größten Ausdehnung vom Kern aus gesehen entgegengesetzt zur Richtung nach dem gebundenen Atom[2]). Andererseits ergeben die Abstandsmessungen von Cl-Atomen in Methanderivaten mittels Röntgen-[3]) bzw. Elektroneninterferenzen[4]), daß im Methylenchlorid der Abstand der Chloratome 0,2 Å.E. größer als im

1) Aus dem Ramaneffekt, vgl. z. B. den Bericht von Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **32**, 385, 1931.

2) Diese Torsions- oder Drillingsschwingungen liegen bei einfachen Bindungen wohl so tief, daß sie bei Zimmertemperatur meist voll angeregt sind, die Drillingsschwingung im Äthylen ist dagegen wahrscheinlich nur schwach angeregt.

1) Sterling B. Hendricks, Chem. Rev. **7**, 431, 1931.

2) Vgl. dazu die Form der Wirkungssphäre der CH_3-Gruppe in der genannten Arbeit des Verfassers in Phys. Rev. **38**, 1931, im Erscheinen.

3) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.

4) R. Wierl, Ann. Phys. **8**, 521, 1931.

CCl_4-Moleküle ist. Im CCl_4 ist der Abstand dagegen derselbe, wie er sich aus dem Tetraedermodell mit den aus Kristalluntersuchungen bekannten C—Cl-Abstande ergeben würde, nämlich gleich $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm. Cl-Atome desselben Moleküls, deren Valenzrichtungen einen Winkel von 110^0 einschließen, stoßen sich also bei einem Abstand von 3,2 Å.E. bereits ab[1]). Im Dichloräthan cis mit $r = 2{,}8$ Å.E. liegt also sicher schon Abstoßung infolge sterischer Behinderung vor, zumal der Winkel zwischen den Valenzrichtungen kleiner nämlich 40^0 ist. Im cis-Dichloräthylen mit $r = 3{,}6$ Å.E. haben wir dagegen Anziehung[2]).

Nachdem wir so die Wirkungssphäre des Cl-Atomes abgegrenzt und die Stabilität der Valenzwinkel belegt haben, können wir zur Berechnung des innermolekularen Potentials der Substituenten in einzelnen Fällen übergehen.

III. Cis- und trans-Dichloräthylen.

Wegen der aus chemischen und anderen Tatsachen[3]) sich ergebenden großen Stabilität der Doppelbindung gegen Verdrehungen wird die Amplitude der Drillungsschwingung, Schwingung der beiden Molekülhälften gegeneinander um die $C=C$-Achse bei Zimmertemperatur nur klein sein, so daß wir die cis- und trans-Form als durchweg eben ansehen wollen. Bei der Berechnung des innermolekularen Potentials der beiden Cl-Atome werden wir zunächst an Dipolkräfte denken, die bei gleichen polaren Gruppen in cis immer eine stärkere elektrostatische Abstoßung als in trans ergeben (s. Fig. 1). Auf Grund der wechselseitigen Abstoßung der festen elektrischen Momente müßte also die trans-Form die stabilere sein. Eine Anziehung in cis erhält man dagegen sofort, wenn man die Polarisation der Doppelbindung durch das von den beiden polaren Gruppen im Bereich der Doppelbindung erzeugte elektrische Feld berücksichtigt. Dieses Feld F ist bei der trans-Form null, bei der cis-Form in der Mitte der $C=C$-Bindung etwa gleich $3{,}0 \cdot 10^5$ CGS-Einheiten. Dieser Induktionseffekt, dessen Energie E durch $E = -\frac{1}{2}\gamma F^2$ gegeben ist, reicht aber noch nicht aus, um die cis-Form genügend stabil zu machen. Erst wenn wir den von London[1]) in die Theorie der Molekularkräfte eingeführten Dispersionseffekt[2]), der wesentlich die van der Waalsschen Kräfte homöopolarer Moleküle bestimmt berücksichtigen, erhalten wir die beobachtete größere Stabilität der cis-Form.

Legt man das organische Molekülmodell zugrunde, so findet man mit $C=C$ 1,4 Å.E; C—Cl 1,8$_1$ Å.E und einem Winkel $C=C$—$Cl = 125^0$ für die drei Effekte, die in Tab. III aufgeführten Energiewerte in Erg pro Molekül. Der Berechnung liegen folgende Voraussetzungen zugrunde. Das Moment der C—Cl-Bindung, $\mu = 1{,}5 \cdot 10^{-18}$ ist als punktförmig angenommen und nach Meyers[3]) Überlegungen in $^1/_8$ des Abstandes C—Cl beim Cl-Atom lokalisiert. Die Molekularrefraktion der Doppelbindung ist im Sinne von Fajans und Knorr[4]) gleich der Molekularrefraktion des Äthylens vermindert um das Vierfache der Refraktion einer C—H-Bindung, d. h. gleich $R_{C_2H_4} - R_{CH_4} = 11{,}1 - 6{,}8 = 4{,}3$. Die Polarisierbarkeit γ ergibt sich dann zu $17{,}5 \cdot 10^{-25}$. Ferner ist so gerechnet, als ob alle Elektronen der $C=C$-Bindung in der Mitte zwischen den beiden C-Atomen lokalisiert wären. Der Dispersionseffekt ist nach der von London angegebenen Näherungsformel für zwei Cl-Atome

$$E_{Disp} = -\frac{3}{4}\frac{h\nu_0 \cdot \gamma_{Cl}^2}{r^6},$$

1) Die Frage, ob der größere Abstand im CH_2Cl_2 auf eine Vergrößerung des C—Cl-Abstandes oder auf eine Spreizung des Valenzwinkels zurückzuführen ist, läßt sich eindeutig zugunsten der zweiten Möglichkeit entscheiden. Würde nämlich den Abstoßungskräften durch eine Vergrößerung des C—Cl-Abstandes nachgegeben werden, so müßte das auch beim CCl_4 der Fall sein. Da aber dort derselbe Abstand C—Cl wie beim CH_3Cl oder wie beim ungestörten Molekulmodell beobachtet wird, kommt nur eine Deformation der Winkel in Frage, die beim CCl_4 aus Symmetriegründen natürlich unmöglich ist. Wir müssen also beim CH_2Cl_2 eine Spreizung der Valenzwinkel von etwa 10^0 annehmen, um die Abstandsvergrößerung zu erklären. Das steht in Einklang mit unseren obigen Resultaten, wonach Abstandsänderungen der Kerne praktisch unmöglich sind. So müßte man in unserem Falle, um den Abstand Cl—Cl um 0,2 Å.E. zu vergrößern, den Abstand C—Cl um 0,12 Å.E. dehnen, wofür nach Tab. II ein Energiebetrag von 3200 cal pro Bindung, d. h. insgesamt 6400 cal/Mol nötig wären. Die Energie zur Deformation der Valenzwinkel ist sicher viel kleiner.

2) Nur wenn sich die beiden Cl-Atome der Richtung der größten Ausdehnung zukehren würden, die Valenzrichtungen also einen Winkel von 180^0 bilden würden, hätten wir bei 3,7$_4$ Å.E. Gleichgewicht zwischen Anziehung und Abstoßung.

3) Für die Umwandlungsenergie Malein-Fumarsäure findet Højendahl, Journ. phys. Chem. **28**, 758, 1924, 15,8 Kcal/Mol.

1) F. London, Zeitschr. Phys. **63**, 245, 1930 und Zeitschr. f. Phys. Chem. B **11**, 222, 1930.

2) Dieser Dispersionseffekt, der auf den gegenseitigen kurzperiodischen Störungen der schnellen inneren Bewegung der Elektronen beruht und der immer eine Anziehung ergibt, läßt sich aus der Kenntnis der Dispersionskurve, also aus rein optischen Daten genähert berechnen und ist von London mit Erfolg zur Berechnung der van der Waalsschen Kräfte homöopolarer Moleküle und der Sublimationswärmen von Kristallen herangezogen worden.

3) L. Meyer, Zeitschr. Phys. Chem. B. **8**, 27, 1930.

4) K. Fajans und C. A. Knorr, Chem. Ber. **59**, 256, 1926.

wo für hr_0 mit hinreichender Genauigkeit die Ionisierungsenergie, 13 Volt, eingesetzt werden kann.

Tabelle III.

Abstand $Cl-Cl$ in Å.E.	Wechselwirkungsenergie in 10^{-14} Erg. Dipoleffekt	Induktionseffekt	Dispersionseffekt	Gesamtenergie
cis 3,6	+ 8,4	— 7,7	— 4,8	— 4,1
trans 4,6	+ 4,9	0	— 1,1	+ 3,8

Aus den so berechenbaren Gesamtenergien oder innermolekularen Potentialen für cis und trans ergibt sich tatsächlich, wie Tabelle III zeigt, daß die cis-Form die energieärmere ist, und zwar beträgt der Energieunterschied $7{,}9 \cdot 10^{-14}$ Erg oder 1150 cal/Mol[1]). Aus dem von Ebert und Büll bei 300° gefundenen Mischungsverhältnis erhalten wir mit Hilfe des Energieverteilungsgesetzes für den Energieunterschied cis-trans 600 cal. Die Übereinstimmung ist so gut als wir sie erwarten dürfen, da die Idealisierung des in Wirklichkeit über den ganzen Bereich der C—Cl-Bindung ausgedehnten elektrischen Momentes durch einen punktförmigen und unter gewissen Voraussetzungen lokalisierbaren Dipol und die anderen Vereinfachungen natürlich kein quantitativ richtiges Ergebnis liefern können.

Im Gegensatz zu den Dichloräthylenen ergibt sich aus den Verbrennungswärmen bei anderen Derivaten des Äthylens wie Fumar und Maleinsäure, $COOH \cdot H \cdot C{=}C \cdot H \cdot COOH$ oder bei den Zimtsäuren, $C_6H_5 \cdot H \cdot C{=}C \cdot H \cdot COOH$, daß die trans-Verbindung die stabilere ist. Zeichnet man sich nun die Maleinsäure, cis-Form, auf, so sieht man, daß wegen sterischer Behinderung der O-Atome keine Konfiguration möglich ist, bei der beide $COOH$-Gruppen in der Papierebene liegen, vielmehr werden sowohl die $C{=}O$, wie die C—O—H-Gruppe aus den Papierebenen herausgedreht sein; wobei das C-Atom wegen der Stabilität der $C{=}C$-Bindung natürlich in der Papierebene liegen bleibt. Da wir die genaue Lage der Gruppen nicht kennen, muß von einer Berechnung des innermolekularen Potentials abgesehen werden. Man erkennt aber, daß der Induktionseffekt, der von $\frac{1}{r^6}$ abhängt, viel kleiner als bei den Dichloräthylenen sein muß, da die Momente weiter von der Doppelbindung entfernt sind. Ebenso ist die Dipolabstoßung bei nicht ebener Anordnung in cis viel größer, in trans viel kleiner als bei den Chlorderivaten des Äthylens, so daß wir die größere Stabilität der trans-Verbindung verstehen. Entsprechende Überlegungen gelten für die Zimtsäuren.

IV. Dichloräthan.

Beim Dichloräthan $C_2H_4Cl_2$ ergibt sich sowohl aus den Röntgeninterferenzen[1]), wie aus der Größe des elektrischen Momentes[2]), daß die freie Drehbarkeit zugunsten der trans-Stellung eingeschränkt ist[3]).

Im organischen Strukturmodell mit C—C gleich 1,5 Å.E. und einem Valenzwinkel am C-Atom von 110° beträgt der Abstand der beiden Cl-Atome in cis nur noch 2,8 Å.E., während er beim cis-Dichloräthylen 3,6 Å.E. ist. Die beiden Cl-Atome stoßen sich also, wie schon erwähnt, infolge sterischer Behinderung in cis ab. Dazu kommt, daß wegen der geringeren Polarisierbarkeit der einfachen C—C-Bindung ($R = 1{,}3$ oder $\gamma = 5{,}3 \cdot 10^{-25}$) der Induktionseffekt viel kleiner ist. Eine cis-Anordnung, wie sie das organische Modell gibt, ist also ausgeschlossen. Eine cis-Form, in der die Valenzwinkel um etwa je 10° verbogen sind, in der der Abstand der Cl-Atome dann 3,4 Å.E. betragen würde, wo wir schon Anziehung erwarten dürfen, kommt sicher nicht in Frage, da zu einer solchen Deformation beträchtliche Energiebeträge erforderlich sind, wie sie in der Energie der Temperaturbewegung, im Dispersions- und Induktionseffekt sicher nicht zur Verfügung stehen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß eine Stellung, in der die Cl-Atome um 60° von cis aus gerechnet, gegeneinander verdreht sind, und in der der Abstand der Cl-Atome 3,3 Å.E. betragen würde, wegen des einsetzenden Anziehungsdispersionseffekts, etwas stabiler als die trans-Stellung sein könnte. Eine Berechnung des Potentialverlaufes ist im Falle des Dichloräthans verfrüht, die Form der Potentialkurve hängt wesentlich von der Größe und dem Ort der C—H-Momente ab. Der erste Versuch einer Berechnung von Meyer[4]) berücksichtigt nur das elektrostatische Potential der C—Cl-Momente. Würde man noch die C—H-Momente hinzunehmen, was man konsequenterweise müßte, so würde in einer Stellung in der die Cl-Atome um

[1]) Berücksichtigt man noch die $\overrightarrow{CH}$-Momente, $\mu = 0{,}4 \cdot 10^{-18}$, und lokalisiert diese in der Mitte der C—H-Bindung, so wird der Dipoleffekt in cis 5,7 und in trans $-2{,}5 \cdot 10^{-14}$ Erg, der Induktionseffekt in cis $-10{,}5 \cdot 10^{-14}$ Erg. Die Energiedifferenz zwischen cis und trans wird dann $6{,}3 \cdot 10^{-14}$ Erg, also ungefähr gleich der oben angegebenen.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 142, 1930.
2) Die Angaben schwanken zwischen 1,2 und $1{,}56 \cdot 10^{-18}$.
3) Der Befund von R. Wierl, Physik. Zeitschr. **31**, 366, 1930, daß neben der trans-Stellung noch eine cis-Stellung vorkommt, beruht möglicherweise auf einer Anregung des Moleküls durch rasche Elektronen vgl. E. Bergmann und L. Engel, Physik. Zeitschr. **32**, 263, 1931.
4) L. Meyer, l. c.

120° aus der cis-Stellung verdreht sind, in der also über jedem *Cl*-Atom ein *H*-Atom steht, eine Dipolanziehung resultieren, diese Stellung also besonders stabil werden. Nimmt man noch den Dispersions- und Induktionseffekt hinzu, so treten noch andere Stellungen kleinster potentieller Energie auf, die sich aber energetisch nur wenig von trans unterscheiden. Sicher sind die Potentialschwankungen kleiner, als die von Meyer mit seinen Annahmen berechneten. Um Näheres über das innermolekulare Potential zu erfahren, sind vor allem einwandfreie Messungen der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation und der Verbrennungswärmen geeigneter Verbindungen nötig.

Zusammenfassung.

Aus den Eigenschwingungen einiger einfacher Moleküle, wie *HCN*, C_2H_2, CO_2 und CS_2 werden die Energien bestimmt, die zur Deformation der Valenzwinkel nötig sind. Es ergibt sich in Übereinstimmung mit den aus Beobachtungen von Verbrennungswärmen abgeleiteten Ergebnissen, daß diese Winkel sehr stabil sind, so daß im allgemeinen Deformationen um mehr als 10° infolge der Anziehung und Abstoßung von Gruppen in größeren Molekülen oder infolge der Temperaturbewegung nicht vorkommen. Ferner werden Angaben über die Größe der Wirkungssphäre des gebundenen *Cl*-Atomes gemacht. Mit diesen Daten wird das von den *Cl*-Atomen herrührende innermolekulare Potential von cis- und trans-Dichloräthylen berechnet. Zu diesem Potential trägt die elektrostatische Energie der Dipolmomente, die Polarisation der Doppelbindung und der Dispersionseffekt bei. Es ergibt sich, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen die cis-Form die stabilere, d. h. die energieärmere ist. Schließlich wird erklärt, warum im Dichloräthan die cis-Form nicht die stabilste sein kann.

Berkeley, University of California, Depart. of Chemistry, Juli 1931.

(Eingegangen 20. Juli 1931.)

Streuung von Atomen.

Von San-ichiro Mizushima.

In der vorliegenden Arbeit soll die Streuung eines Atoms durch ein anderes quantenmechanisch behandelt werden. Wir stellen uns vor, daß ein Atomstrahl von Atomen einer Art durch Zusammentreffen mit einem zweiten gebeugt wird. Wir fragen uns, ob es ein Maximum in der Winkelverteilung der gestreuten Atome gibt, wie das Maximum mit der Wellenlänge der de Broglie-Welle zusammenhängt, und wie dieses Maximum durch die Maxwellsche Verteilung beeinflußt wird. Die Untersuchung hat den Zweck Experimenten, die im hiesigen Institut im Gange sind, vorzuarbeiten.

Um das Problem zu behandeln, sollte vorher die Potentialfunktion für die Wirkung zwischen zwei Atomen bekannt sein. Es ist aber zu erwarten, daß die wesentlichen Züge schon erhalten werden können mit einer Potentialfunktion, welche, wenn auch in grober Weise, die Kraftwirkung beim Zusammenstoß wiedergibt. Von diesen Gesichtspunkten aus werden die Atome im folgenden einfach durch harte Kugeln ersetzt[1]).

§ 1. Streuung an Atomen großer Masse (große Wellenlänge).

Wir werden zuerst den einfachen Fall behandeln, bei dem das streuende Atom eine so große Masse hat, daß es im Raum festliegend angesehen werden kann. Die gestreuten Atome (von der Masse m und der anfänglichen Geschwindigkeit c) denken wir uns als Atomstrahl, der aus der Richtung der negativen x-Achse einfällt. Dieser Vorgang wird quantenmechanisch durch die folgende Wellenfunktion beschrieben:

$$\psi_0 e^{i\omega t} = A e^{-ikx} e^{i\omega t}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi m c}{h}, \quad \omega = \frac{\pi m c^2}{h}.$$

λ bedeutet die Wellenlänge der zugehörigen de Broglie-Welle. Dabei setzen wir A^2 gleich der Anzahl Atome, die durch die zu dem Strahl senkrecht stehende Flächeneinheit per Sekunde gehen.

Die Summe der Radien von gestreutem und streuendem Atom sei a. Wir haben dann zu der einfallenden Welle eine neue Welle ψ_1 zu addieren, so daß $\psi_0 + \psi_1$ verschwindet für den Mittelpunktsabstand $r = a$. Das streuende Atom sei im Koordinatenanfangspunkt gelagert, dann suchen wir die Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0 \qquad (1)$$

mit der Grenzbedingung

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 = 0 \text{ für } x^2 + y^2 + z^2 = a^2. \qquad (2)$$

Die einfallende Welle kann in folgender Weise entwickelt werden:

$$e^{-ikx} = e^{-ikr\cos\Theta}$$

$$= \sum_0^\infty (-1)^n e^{in\frac{\pi}{2}} (2n+1) \frac{f_n(kr)}{kr} P_n(\cos\Theta)$$

1) Die Streuung von Partikeln wurde in anderer Weise und zu anderem Zwecke behandelt von Bethe, Ann. Phys. **5**, 325, 1930.

Dabei ist $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

θ = Winkel zwischen r und der x-Achse,

$$f_n(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}}\, J_{n+\frac{1}{2}}(\varrho)$$

($J_{n+\frac{1}{2}}(\varrho)$ ist die Besselsche Funktion erster Art vom Index $n+\frac{1}{2}$).

$P_n(\cos\Theta)$ = Kugelfunktion $n$ter Ordnung.

Jetzt machen wir für die gestreute Welle ψ_1 den Ansatz

$$\psi_1 = \sum C_n \frac{\zeta_n(kr)}{kr} P_n(\cos\Theta),$$

wobei

$$\zeta_n(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}}\, H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(\varrho)$$

($H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(\varrho)$ ist die Hankelsche Funktion zweiter Art vom Index $n+\frac{1}{2}$).

Nach der Grenzbedingung soll

$$[\psi_0 + \psi_1]_{r=a} = \sum \left\{ (-1)^n A e^{in\frac{\pi}{2}} (2n+1) \frac{f_n(ka)}{ka} + C_n \frac{\zeta_n(ka)}{ka} \right\} P_n(\cos\Theta) = 0.$$

Also ist

$$C_n = -(-1)^n A e^{in\frac{\pi}{2}} (2n+1) \frac{f_n(ka)}{\zeta_n(ka)},$$

und wir erhalten als Darstellung der gesamten Wellen

$$\psi = A e^{-ikx} - A \sum_0^\infty (-1)^n e^{in\frac{\pi}{2}} (2n+1) \frac{f_n(ka)}{\zeta_n(ka)} \cdot \frac{\zeta_n(kr)}{kr} \cdot P_n(\cos\Theta).$$

Für große Werte von r, die uns allein interessieren werden

$$\psi = A e^{-ikx} - iA \sum_0^\infty (2n+1) \frac{f_n(ka)}{\zeta_n(ka)} \cdot P_n(\cos\Theta) \cdot \frac{e^{-ikr}}{kr}.$$

Die gestreuten Wellen allein werden also dargestellt durch die Funktion

$$\psi_1 = -iA \sum_0^\infty (2n+1) \frac{f_n(ka)}{\zeta_n(ka)} \cdot P_n(\cos\Theta) \cdot \frac{e^{-ikr}}{kr}. \tag{3}$$

$|\psi_1|^2$ bedeutet die Anzahl Atome, die durch eine Flächeneinheit in der Entfernung r von dem streuenden Atom unter dem Beobachtungswinkel Θ per Sekunde gehen. Die gesamte Streuung setzt sich aus unendlich vielen Partialwellen zusammen. Für kleine Werte von ka brauchen wir aber nur die Wellen niedrigerer Ordnung zu berücksichtigen. Z. B. für $ka = 5$ haben wir bloß etwa 7 Partialwellen zu summieren. Die Berechnung ist für die Fälle $ka = 1, 3, 5$ ausgeführt und die Winkelverteilungen der Intensität sind in den folgenden Figuren eingetragen.

Man sieht, daß es für den Fall $ka = 1$ (Fig. 1) noch kein Maximum der Streuung gibt, daß aber für $ka = 3$ (Fig. 2) ein Maximum erscheint. Für den Fall $ka = 5$ (Fig. 3) rückt dieses Maximum nach kleinerem Winkel.

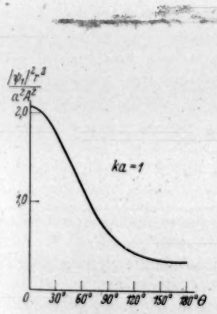


Fig. 1.

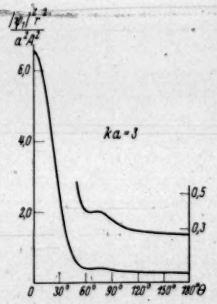


Fig. 2.

Fig. 3.

§ 2. Spezialfall kleiner Wellenlänge.

An die numerische Auswertung dieser Summe ist nicht zu denken, sobald das Argument ka der auftretenden Zylinderfunktion groß wird (d. h. die de Broglie-Wellenlänge klein im Ver-

hältnis zur Atomgröße). In diesem Fall können wir aber in Analogie mit der Optik, und zwar mit Hilfe des Huyghensschen Prinzips eine angenäherte Rechnung ausführen.

Wir denken uns wieder eine ebene Welle, die aus der negativen x-Richtung einfällt.

$$\psi_0 = A e^{-ikx}. \tag{4}$$

In der Ebene $x = 0$ soll das streuende Atom gelagert werden. Nach dem Gaußschen Satz

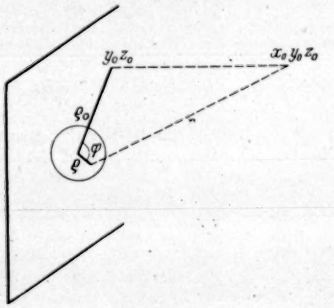


Fig. 4.

kann ψ in einem Aufpunkte P berechnet werden, wenn ψ und die Ableitung von ψ nach der Normalen n auf einer umschließenden Fläche bekannt sind. Die übliche Formel lautet:

$$\psi_P = \frac{1}{4\pi}\int\left[\frac{e^{-ikr}}{r}\frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right)\right] d\sigma.$$

Wir setzen eine Scheibe in die x-Ebene ein, die für die einfallende Welle ganz undurchdringlich ist und deren Zentrum sich im Koordinaten-Nullpunkt befindet. Als Integrationsfläche gilt die Ebene $x = 0$. Die Wellenfunktion für den Punkt P (x_0, y_0, z_0) nimmt in diesem Fall die folgende Form an

$$\psi_P = A e^{-ikx} - \frac{A}{4\pi}\int_{\text{Scheibe}}\left[\frac{e^{-ikr}}{r} ik + \frac{e^{-ikr}}{r}(1 + ikr)\frac{x_0}{r^2}\right] d\sigma$$
$$= \psi_0 - \psi_1$$

wobei

$$\psi_1 = \frac{A}{4\pi}\int_{\text{Scheibe}}\left[\frac{e^{-ikr}}{r} ik + \frac{e^{-ikr}}{r}(1 + ikr)\frac{x_0}{r^2}\right] d\sigma \tag{5}$$

die gestreute Welle darstellt.

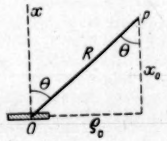


Fig. 5.

Wir definieren jetzt,

$R = \sqrt{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}$
$\varrho_0 = \sqrt{y_0^2 + z_0^2}$
$\varrho = \sqrt{y^2 + z^2}$
$a =$ Radius der Scheibe,
$\varphi =$ Winkel zwischen ϱ und ϱ_0,
$\Theta =$ Winkel zwischen x und R,

x, y, z: die Koordinaten des Integrationspunktes (in diesem Fall ist $x = 0$).

Dann ist

$$r = [x_0^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]^{\frac{1}{2}} = R\left[1 - \frac{y_0 y + z z_0}{R^2}\right]$$

falls P von der Scheibe weit entfernt ist. Also

$$\psi_1 = \frac{A}{4\pi}\frac{e^{-ikR}}{R^2}\left[ikR + \frac{x_0}{R}(1 + ikR)\right]\iint e^{ik\frac{y_0 y + z_0 z}{R}} dx\, dy$$
$$= \frac{iAk}{4\pi}\frac{e^{-ikR}}{R}(1 + \cos\Theta)\int_0^a\int_0^{2\pi} e^{ik\varrho\sin\Theta\cos\varphi}\,\varrho\, d\varrho\, d\varphi$$

denn

$$y_0 y + z_0 z = \varrho_0 \varrho\cos\varphi = \varrho R\sin\Theta\cos\varphi.$$

Nun kann aber dieses Doppelintegral durch die erste Besselsche Funktion mit dem Argument $(a = ka\sin\Theta)$ ausgedrückt werden. Man hat schließlich

$$\psi_1 = \frac{iAka^2}{2}(1 + \cos\Theta)\frac{e^{-ikR}}{R}\frac{J_1(a)}{a}. \tag{6}$$

$|\psi_1|^2$ bedeutet der Intensität der gestreuten Welle, die in dem Abstand R vom Nullpunkt und unter dem Winkel Θ beobachtet wird.

Hier hat man das streuende Atom nicht kugelförmig, sondern scheibenförmig gedacht. Es ist indessen klar, daß damit doch die wesentlichen Züge der Streuung herauskommen, falls nur die Wellenlänge gegen den Atomdurchmesser klein ist.

Für kleine Beobachtungswinkel reduziert sich dieser Ausdruck auf

$$\psi_1 = iAka^2\frac{e^{-ikR}}{R}\frac{J_1(a)}{a} \tag{7}$$

$$|\psi_1|^2 = \frac{A^2k^2a^4}{R^2}\frac{J_1^2(a)}{a^2}. \tag{7'}$$

Die Winkelverteilung der Intensität ist also einfach proportional dem Verhältnisse $\frac{J_1^2(\alpha)}{\alpha^2}$. Dieses Verhältnis ist als Funktion von α berechnet und in Fig. 6 eingetragen.

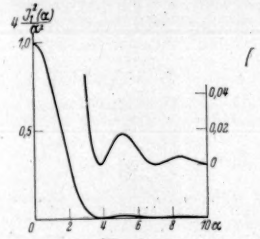


Fig. 6.

Es treten Maxima für die folgenden Werte von α auf:

$$\alpha_m = 1{,}638\,\pi,\ 2{,}666\,\pi,\ 3{,}694\,\pi,\ \ldots .$$

Man erhält ohne weiteres die Beobachtungswinkel Θ_m, die diesen Maxima entsprechen, da nach Definition

$$\alpha_m = k a \sin \Theta_m . \tag{8}$$

Man sieht, daß $\sin\Theta$ zu $ka = \frac{2\pi a}{\lambda}$ umgekehrt proportional ist, d. h. je kleiner die Wellenlänge, desto kleiner ist der Beobachtungswinkel Θ_m.

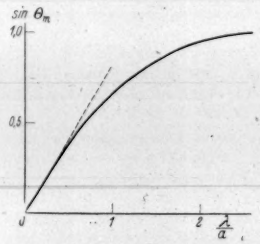


Fig. 7.

In Fig. 7 ist $\sin\Theta_m$ für die ersten Maxima als Funktion von $\frac{\lambda}{a}$ gezeichnet. Der Teil, der großen Werten von $\frac{\lambda}{a}$ entspricht (d. h. kleinen Werten von ka), wurde mit Hilfe der Gleichung (3) berechnet, und dieser Teil geht allmählich in das geradlinige Stück über, das der Gleichung (8) entspricht. Haben die ankommenden Atome also einheitliche Geschwindigkeit, so ist unter den angegebenen Voraussetzungen über die Kraftwirkung ein erstes Maximum vorhanden, das sich gemäß der Kurve von Fig. 7 mit der Wellenlänge der ankommenden Strahlung verschiebt.

§ 3. Einfluß der Maxwellschen Verteilung.

Kommen die Atomwellen aus einem geheizten Ofen und werden keine besonderen Vorkehrungen zur Monochromatisierung getroffen, dann sind alle Geschwindigkeiten im ankommenden Bündel vorhanden. Unser nächstes Problem besteht darin, zu sehen, wie diese Winkelverteilung der Intensität durch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung beeinflußt wird.

Die Anzahl Atome der einfallenden Welle, welche durch die Flächeneinheit per Sekunde hindurchgehen und deren Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ liegen, kann angesetzt werden in der Form

$$B e^{-\frac{c^2}{2c_0^2}} c^3\, dc ,$$

wobei

$$c_0 = \sqrt{k\,T/m} .$$

Die gesamte Anzahl der Atome, welche die Flächeneinheit per Sekunde passieren, ist demnach

$$B\int_0^\infty e^{-\frac{c^2}{2c_0^2}} c^3\, dc .$$

Diese Gesamtzahl sei N gesetzt, dann ist also

$$B = \frac{N}{2\,c_0^4}$$

und die Verteilungsfunktion ist

$$\frac{N}{2} e^{-\frac{c^2}{2c_0^2}} \frac{c^3}{c_0^4}\, dc . \tag{9}$$

Nun ist es klar, daß man die gesamte Intensität I der gestreuten Welle in einer Richtung mit dem Beobachtungswinkel Θ erhalten kann, wenn man den Ausdruck (9) mit dem Faktor $\frac{k^2 a^4}{R^2} \frac{J_1^2(\alpha)}{\alpha^2}$ der Gleichung (7′) multipliziert und die Integration von $c = 0$ bis $c = \infty$ ausführt. So erhält man

$$I = \int_0^\infty \frac{k^2 a^4}{R^2} \cdot \frac{J_1^2(\alpha)}{\alpha^2} \cdot \frac{N}{2} e^{-\frac{c^2}{2c_0^2}} \frac{c^3}{c_0^4}\, dc$$

$$= \frac{N}{2R^2} \cdot \frac{k_0^2 a^4}{a_0^6} \int_0^\infty J_1^2(\alpha) \cdot \alpha^3 \cdot e^{-\frac{\alpha^2}{2a_0^2}}\, d\alpha .$$

Dabei ist

$$a_0 = k_0 a \sin\Theta, \quad k_0 = \frac{2\pi m c_0}{h} .$$

Nun ist aber

$$\int_0^\infty J_1^2(\alpha)\cdot\alpha^3\cdot e^{-\frac{\alpha^2}{2\alpha_0^2}}d\alpha$$

$$= 2\alpha_0^4\int_0^\infty e^{-\frac{\alpha^2}{2\alpha_0^2}}[J_0^2(\alpha)-J_1^2(\alpha)]\alpha\,d\alpha$$

$$= 2\alpha_0^6\cdot e^{-\alpha_0^2}[J_0(i\alpha_0^2)+iJ_1(i\alpha_0^2)]\ ^1).$$

Also wird

$$I=\frac{N}{R^2}k_0^2a^4\cdot e^{-\alpha_0^2}[J_0(i\alpha_0^2)+iJ(i\alpha_0^2)]. \quad (10)$$

Die Winkelabhängigkeit der Streuung mit Berücksichtigung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung ist also durch den Faktor

$$e^{-\alpha_0^2}[J_0(i\alpha_0^2)+iJ(i\alpha_0^2)]$$

gegeben. Dieser Faktor ist als Funktion von $\alpha_0^2 = k_0^2a^2\sin^2\Theta$ in Fig. 8 eingetragen.

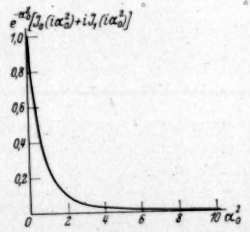


Fig. 8.

Man sieht, daß diese Kurve kein Maximum mehr hat. Die Maxima, welche bei der konstanten Geschwindigkeit auftraten, werden also durch die Maxwellsche Verteilung vollständig verwischt.

§ 4. Zusammenstoß von Atomen vergleichbarer Massen.

Wir denken uns einen Strahl der Atome von der Masse m_1 und der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_1$, der mit dem zweiten Strahl von der Masse m_2 und der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_2$ zusammenstößt. Diese beiden Strahlenbündel werden durch die folgenden Wellenfunktionen dargestellt.

$$\left.\begin{aligned}\Phi_1 &= A_1 e^{i\mathfrak{R}_1\mathfrak{r}_1}\\ \Phi_2 &= A_2 e^{i\mathfrak{R}_2\mathfrak{r}_2}\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

wobei

$$\mathfrak{R}_1=\frac{2\pi m_1\mathfrak{v}_1}{h},\quad \mathfrak{R}_2=\frac{2\pi m_2\mathfrak{v}_2}{h}$$

und die Vektoren $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_2$ die Koordianten der beiden Atome bezeichnen.

Die Schrödingersche Gleichung lautet

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_1}\Delta_1\Phi+\frac{h^2}{8\pi^2 m_2}\Delta_2\Phi+E\Phi=0. \quad (12)$$

Der Operator Δ_1 bzw. Δ_2 bezieht sich auf die drei Koordinaten von dem ersten bzw. zweiten Atom, und E bedeutet die kinetische Energie der beiden Atome. Die ungestörte Schrödingerfunktion ist einfach $\Phi_e=\Phi_1\Phi_2$. Wir addieren jetzt zu der einfallenden Welle Φ_e die gestreute Welle Φ_g und suchen die Lösung der Gleichung (12) mit der Randbedingung

$$\Phi=\Phi_e+\Phi_g=0 \text{ für } |\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_2|^2=a^2, \quad (13)$$

wobei a die Summe der Radien der beiden Atome bedeutet.

Die Separation der Gleichung (12) in die Gleichungen der Schwerpunkts- und relativen Koordinaten kann in üblicher Weise geschehen und wir haben als Endresultat

$$\Phi_g=-iA_1A_2e^{i\mathfrak{R}_s\mathfrak{r}_s}\sum_0^\infty(2n+1)\frac{f_n(Ka)}{\zeta_n(Ka)}P_n(\cos\Theta)\frac{e^{-iKr}}{Kr} \quad (14)$$

$$|\Phi_g|^2=\frac{A_1^2A_2^2}{K^2r^2}\left|\sum_0^\infty(2n+1)\frac{f_n(Ka)}{\zeta_n(Ka)}P_n(\cos\Theta)\right|^2 \quad (14')$$

falls wir uns nach dem Impulssatz die Schwerpunktsgeschwindigkeit durch den Stoß unverändert denken. Dabei ist

r = Abstand der beiden Atome,

Θ = Winkel zwischen den beiden relativen Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoß,

$$K=\frac{|\mathfrak{R}_1m_2-\mathfrak{R}_2m_1|}{M}.$$

Nun ist es klar, daß der Ausdruck (14) als Funktion der ursprünglichen Variabeln $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_2$ darstellbar ist

$$\Phi_g=\Phi_g(\mathfrak{r}_1,\mathfrak{r}_2). \quad (15)$$

Wir führen für diesen Stoß den Energiesatz ein, dann ergibt sich, daß der absolute Wert der relativen Geschwindigkeit durch den Stoß unverändert bleibt. Mit Hilfe dieser Tatsache können wir sehr leicht beweisen, daß die Lage des ersten bzw. zweiten Atom bestimmt wird, sobald die Lage des zweiten bzw. ersten Atom und der

1) Siehe, Nielsen, Handbuch der Zylinderfunktionen S. 184.

Punkt des Zusammenstoßes festgesetzt werden. D. h. der Ausdruck (15) wird Funktion von $\mathfrak{r}_1$ allein, $\Phi_g^0(\mathfrak{r}_1)$, falls wir uns nur für die in O gestreuten Atome interessieren. $|\Phi_g^0(\mathfrak{r}_1)|^2$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, ein Atom der ersten Art zu finden, das per Sekunde durch die Flächeneinheit zum durch $\mathfrak{r}_1$ bezeichneten Punkt in der normalen Richtung geht.

Um die Anzahl gestreuter Atome von der ersten Art zu bestimmen, haben wir also nur die Variabeln Θ und r von Gleichung (14′) als Funktion des wirklichen Beobachtungswinkels usw. auszudrücken. Dieses können wir ganz leicht mit

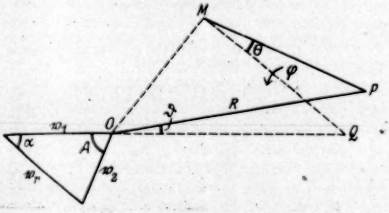


Fig. 9.

Hilfe der Bedingung ausführen, daß die Schwerpunktsgeschwindigkeit sowie der absolute Wert der relativen Geschwindigkeit durch den Stoß unverändert bleiben. Im folgenden werden die Resultate für zwei Sonderfälle gegeben, die wohl den üblichen Experimenten entsprechen.

1. Fall ($\mathfrak{v}_2 = 0$).

$$\cos\Theta = \cos\vartheta\sqrt{1-\frac{m_1^2}{m_2^2}\sin^2\vartheta} - \frac{m_1}{m_2}\sin^2\vartheta$$

$$r = \frac{(m_1+m_2)R}{\sqrt{m_1^2+m_2^2+2m_1m_2\cos\Theta}},$$

wobei ϑ den Beobachtungswinkel und R den Beobachtungsabstand bedeutet.

2. Fall (kleiner Beobachtungswinkel).

$$\Theta = \frac{v_1}{v_r}\frac{\vartheta}{\mu_2}\frac{1}{\sqrt{1-\sin^2\alpha\cos^2\varphi}}$$

$$r = \frac{Rv_r}{\sqrt{v_1^2+\mu_2^2v_r^2\Theta^2+2v_1v_r\mu_2\Theta\sin\alpha\cos\varphi}},$$

wobei

$$v_r = \frac{v_1 - v_2\cos A}{\cos\alpha}$$

$$v_1 = |\mathfrak{v}_1|, v_2 = |\mathfrak{v}_2|, \mu_2 = \frac{m_2}{m_1+m_2}$$

A = Winkel zwischen $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_2$,
α = Winkel zwischen $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_r$,
φ = Drehungswinkel um die Linie MQ, die durch den Schwerpunkt parallel der ursprünglichen relativen Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_r$ geht.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. Debye entstanden und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für sein wohlwollendes und förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1931.

(Eingegangen 31. Juli 1931.)

Beiträge zur Physik der Nitrobenzolkerrzelle.

II.*) Über die Gültigkeit des Gesetzes von Kerr für Nitrobenzol bei elektrostatischen Feldern bis $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm.

Von F. Hehlgans.

(Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

I. Vorliegende Arbeiten und Stellung der Aufgabe.

Mc. Comb[1]), Sziressy[2]) und Möller[3]) haben Bestimmungen der elektrooptischen Kerrkonstante des Nitrobenzols unter Verwendung von elektrostatischen Feldern durchgeführt, wobei Möller bis zu Feldstärken von rund $3 \cdot 10^4$ V/cm gelangte. Aus den Versuchsergebnissen folgte, daß bei den verwandten Feldstärken der Gangunterschied φ (gemessen in Lichtwellenlängen λ) stets proportional dem Quadrate der Feldstärke F (gemessen in elektrostatischen C. G. S.-Einheiten pro Zentimeter) war, wie das Gesetz von Kerr[4]) es vorschreibt, dessen mathematische Formulierung lautet:

$$\varphi = C \cdot F^2, \tag{1}$$

wobei

$$C = B \cdot l \tag{2}$$

ist. (B elektrooptische Kerrkonstante, l Lichtweg in Zentimetern im Kerrkondensator.)

Wegen der geringen elektrischen Festigkeit des verwandten Nitrobenzols konnten die Messungen nicht über größere Feldstärkenbereiche ausgedehnt werden. In der Folgezeit verloren derartige Messungen mit Nitrobenzol sehr an Interesse, weil bei Belastung mit Gleichspannung eine ungleichmäßige Feldverteilung in der Nitrobenzolkerrzelle festgestellt wurde[5]), die so groß

*) I: Diese Zeitschr. **32**, 718—727, 1931.

1) H. E. Mc. Comb, Phys. Rev. **29**, 525, 1909.
2) G. Sziressy, Zeitschr. f. Phys. **2**, 30, 1920.
3) R. Möller, Physik. Zeitschr. **30**, 20, 1929.
4) J. Kerr, Phil. Mag. (4) **50**, 337, 1875.
5) S. dazu: O. Lohaus, Physik. Zeitschr. **27**, 217, 1926; W. Ilberg, Physik. Zeitschr. **29**, 672, 1928; G. J. Dillon, Zeitschr. f. Phys. **61**, 386, 1930; R. Möller, a. a. O.

war, daß mit Recht von Ilberg[1]) die Ausführbarkeit einer exakten Messung mit Gleichspannung bestritten wurde.

Inzwischen ist es aber gelungen, durch ein besonderes Reinigungsverfahren die elektrische Festigkeit des Nitrobenzols bis auf $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm zu erhöhen[2]), so daß derartig starke elektrostatische Felder ohne Schutzwiderstände plötzlich angelegt und abgeschaltet werden können, ohne daß die Kerrzellen gefährdet werden. Auch bei langdauernden Belastungen behalten die Zellen ihre elektrische Festigkeit.

In einer weiteren Arbeit[3]) wurde auf elektrooptischem Wege gezeigt, daß die Verteilung elektrostatischer Felder in Kerrzellen, die mit bestgereinigtem Nitrobenzol gefüllt waren, homogen war und bei langdauernden Belastungen homogen blieb.

Nach diesen Feststellungen lag es nahe, zu untersuchen, ob bei derartig hohen Feldstärken für bestgereinigtes Nitrobenzol noch das Gesetz von Kerr gilt.

II. Prinzip der Meßmethode.

Unter Benutzung der Gleichung:

$$F = \frac{E}{300\,a}, \tag{3}$$

worin E die Gleichspannung an der Kerrzelle (in Volt) und a ihren Elektrodenabstand (in Zentimeter) bedeutet, ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (2) die Beziehung:

$$\varphi = \frac{B \cdot l}{9 \cdot 10^4 a^2} E^2. \tag{4}$$

Setzt man hier:

$$K = \frac{B \cdot l}{9 \cdot 10^4 a^2}, \tag{5}$$

so folgt:

$$\varphi = K E^2. \tag{6}$$

Um die Abhängigkeit des Gangunterschiedes φ von der Feldstärke F zu ermitteln, ist es also nur notwendig, den Gangunterschied φ und die Gleichspannung E zu messen. Zur Messung des Gangunterschiedes φ genügt wegen der Größe der Kerrkonstante des Nitrobenzols ein Babinetkompensator bzw. ein Babinet-Soleil-Kompensator[4]). Mittels des Babinetkompensators können die Messungen visuell und photographisch erfolgen. Die Gleichspannung E wird mittels Voltmeter kleiner Kapazität und kurzer Einstelldauer bestimmt.

König[1]) hat gezeigt, daß es wegen unvermeidlicher Versuchsfehler, z. B. infolge mechanischer Doppelbrechung der Glasplatten der Kerrzellen, nicht empfehlenswert ist, die Konstante K von Gleichung (6) aus je einer Messung von φ und E zu berechnen. Die Meßergebnisse werden genauer durch Kombination je zweier Werte E_m und E_n und der zugehörigen Werte φ_m und φ_n. Nennt man zum Unterschied von Gleichung (6) die Konstante K_{mn} statt K, so folgt:

$$K_{mn} = \frac{\varphi_m - \varphi_n}{E_m^2 - E_n^2}. \tag{7}$$

Durch geeignete Wahl derartiger Kombinationen wird gleichzeitig der Einfluß der Fehler bei der Messung der Gangunterschiede φ_{mn} bzw. der Spannungen E_{mn} vermindert. Bezeichnet man den maximalen Ablesefehler für den Gangunterschied mit $\pm \Delta\varphi$, für die Spannung mit $\pm p$, so folgt aus Gleichung (7) für die möglichen größten Abweichungen der Meßwerte K^0_{mn} vom genauen Werte K_{mn} die Gleichung:

$$\frac{K^0_{mn}}{K_{mn}} = \left\{1 \pm 2\frac{\Delta\varphi}{\varphi_m - \varphi_n}\right\}\left\{1 \mp 2\frac{p}{E_m + E_n}\right\}. \tag{8}$$

Gleichung (8) zeigt, daß der Einfluß von $\Delta\varphi$ um so kleiner ist, je größer die Differenz $\varphi_m - \varphi_n$ der Gangunterschiede ist. Der Einfluß des Ablesefehlers p der Spannung ist um so kleiner, je größer die Summe $(E_m + E_n)$ ist. Beide Feststellungen lehren, daß es günstig ist, große Gangunterschiede zur Auswertung zu kombinieren, da gleichzeitig damit die Summe der Spannungen groß wird. Endlich zeigen die Vorzeichen in den Klammerausdrücken, daß Ablesefehler in der gleichen Richtung ($\Delta\varphi$ und p beide positiv oder beide negativ) die Größe ihres Einflusses auf die Abweichung des gemessenen Wertes K^0_{mn} vom wirklichen Wert K_{mn} vermindern.

III. Die Versuchsordnung und ihre Eichung.

a) Optischer Teil der Anordnung.

Fig. 1 zeigt schematisch die optische Anordnung. Die Lichtquelle Q beleuchtet direkt den quadratischen Spalt Sp, der in der Brennebene des Kondensators C steht. Der Spektralbereich des aus dem Kondensor C austretenden annähernd parallelen Lichtbüschels wird durch das Monochromatfilter F eingeengt. Das Licht durchläuft dann der Reihe nach den Nikol N_1,

1) W. Ilberg, a. a. O. und ebenda **31**, 282, 1930.
2) F. Hehlgans, Physik. Zeitschr. **30**, 942, 1929.
3) F. Hehlgans, Physik. Zeitschr. **32**, 718 ff., 1931.
4) S. dazu Kohlrausch, Lehrb. d. praktischen Physik, 15. Auflage, 405 ff., Leipzig 1927.

1) W. König, Ann. d. Phys. (4) **28**, 413 ff., 1909.

die Kerrzelle K_z, den Kondensator K und den Nikol N_2, dessen Polarisationsebene senkrecht zur Polarisationsebene von N_1 und unter 45^0 zur Spaltebene der Kerrzelle K_z liegt.

Als Lichtquelle Q wurde eine Quarzquecksilberdampflampe großer Leuchtdichte von Heräus benutzt (3,5 A, 220 V), aus deren Licht die grüne Linie 5461 ÅE. mittels eines Zeißmonochromatfilters B für Quecksilberlicht ausgesondert wurde. Dieses ausgezeichnete Filter wird mit Vorteil an Stelle von Vorrichtungen verwandt, die durch Zerlegung von weißem Licht einfarbiges Licht erzeugen, wenn es wie hier auf größte Lichtausbeute ankommt. Die Intensität der durch dieses Filter (F in Fig. 1) hauptsächlich hindurchgelassenen grünen Quecksilberlinie beträgt 80 v. H., die Intensitäten aller übrigen Linien werden dagegen auf weniger als 0,1 v. H. geschwächt[1]). — Als Spalt Sp (Fig. 1) wurde ein quadratischer Metallspalt von 3×3 mm² verwendet, als Kondensor C ein Spezialkondensor von Zeiss für Quecksilberlicht (Type Ib, $f = 6$ cm).

Als Nikols N_1 und N_2 dienten, wie bei früheren Versuchen, zwei optisch sehr vollkommene Prismen nach Glan der Fa. B. Halle, Berlin-Steglitz (Prismen kubischer Gestalt, Kantenlänge 20 mm, Öffnungswinkel $\approx 9^0$). Die Prismen waren auf Reitern montiert; eine Kreisteilung auf ihrer Fassung in Verbindung mit einer Einstellmarke gestattete eine auf $\pm 0{,}25^0$ genaue Ablesung der Drehung.

Als Kerrzellen wurden wiederum die vom Verfasser in den oben angeführten Arbeiten beschriebenen Zellen für die Tonfilmaufnahme verwandt, die bei einer Lichtweglänge $L = 0{,}5$ cm einen Elektrodenabstand a von 0,01 bis 0,35 cm besitzen. Diese Kerrzellen erfuhren für den vorliegenden Zweck nur eine Abänderung dahin, daß in ihren Glaskörper eine Bohrung eingefügt wurde, in die ein Quecksilberthermometer nach Beckmann eingeführt wurde, das in dem in Frage kommenden Bereich von 0 bis 30^0 C eine Ablesung der Temperatur des Nitrobenzols auf $0{,}1^0$ C hinaus gestattete. Die Temperaturkontrolle ist notwendig, weil bei $2^1/_2$stündiger Dauerbelastung der Zellen mit elektrostatischen Feldern von $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm trotz des hohen Eigenwiderstandes der Zellen ($3 \cdot 10^7$ Ω) eine Temperaturerhöhung um etwa 1^0 C zu erwarten stand, deren Einfluß auch dann nicht unbeachtet bleiben durfte, wenn, wie bei den folgenden Messungen die Belastung mit derartig hohen Feldstärken nur etwa 15 Minuten dauerte. Bei den Versuchen betrug die im Maximalfalle abgelesene Temperatursteigerung etwa $0{,}15^0$ C, deren Einfluß mit Hilfe der von Sziressy[1]) angegebenen Formel für Nitrobenzol leicht eliminiert werden konnte.

Als Kompensatoren K (Fig. 1) wurden ein Babinetkompensator der Fa. R. Fuess, Berlin-Steglitz und ein Babinet-Soleilkompensator der Fa. B. Halle, Berlin-Steglitz, verwandt. Beide Kompensatoren waren sehr genau hergestellt, wie die folgende Eichung ergab:

Zunächst wurde die Nullage des Kompensators in der Anordnung von Fig. 1 eingestellt[2]), dann wurde ein Glimmerblatt von etwa 0,2 λ Gangunterschied in den Lichtweg gebracht und die zum Kompensieren des dadurch hervorgerufenen Gangunterschiedes notwendige Anzahl der Skalenteile auf der Einteilung des Triebes des verschiebbaren Kompensatorkeiles abgelesen.

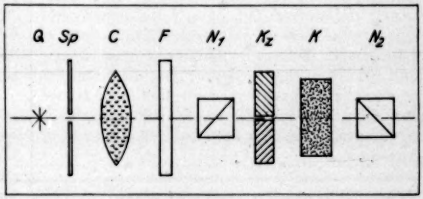


Fig. 1. Schema der optischen Versuchsanordnung.

Durch steigende Spannungsbelastung einer Eichkerrzelle wurden über den ganzen Meßbereich des Kompensators nach Entfernen des Glimmerblättchens eine Reihe von Gangunterschieden wachsender Größe vorgeschaltet. Diese wurden jedesmal kompensiert, und nach jeder derartigen Einstellung wurde das Glimmerblatt in den Lichtweg eingeführt und die zu seiner Kompensation notwendige Anzahl der Skalenteile des Triebes abgelesen. Die beiden Kompensatoren erwiesen sich als ganz vorzüglich, da bei dem Babinetkompensator der Gangunterschied des Glimmerplättchens stets auf 1 v. H. genau, bei dem Babinet-Soleilkompensator auf 0,3 v. H. genau durch die gleiche Zahl von Skalenteilen des Triebes des beweglichen Keiles kompensiert werden konnte, gleichviel welcher Gangunterschied durch die Eichkerrzelle vorgeschaltet worden war. Bei Verwendung des Babinet-Soleilkompensators wurde die Beobachtungsschärfe durch eine einfache dünne planparallele Glimmerplatte (als doppelbrechende Halbschattenplatte) erhöht[3]).

Die Beobachtung der Babinetstreifen sowie des Gesichtsfeldes des Babinet-Soleilkompen-

1) S. dazu Beschreibung der Firma C. Zeiss, Jena: Zeiss Nachr. 545.

1) G. Sziressy, Zeitschr. f. Phys. **2**, 30, 1920.
2) S. dazu z. B. Kohlrausch, a. a. O. S. 405.
3) Sziressy, Verh. D. Phys. Ges. 271, 1919, s. a. Kohlrausch, a. a. O. S. 407.

sators erfolgte durch etwa 10fach vergrößerte Abbildung mittels eines Zeißtessars (1 : 3,5, $f = 15$ cm) auf einer Mattscheibe, an deren Stelle eine Photoplatte gebracht werden konnte. Die Technik der photographischen Aufnahme der Babinetstreifen ist vom Verfasser in einer früheren Arbeit[1]) besprochen worden. Es wurden dort auch eine Reihe von Aufnahmen bildlich wiedergegeben, so daß hier auf eine Reproduktion derartiger Aufnahmen verzichtet werden kann, da sich grundsätzlich nichts geändert hat. Bei den photographischen Aufnahmen der Babinetstreifen diente das Bild eines dicht vor der Platte gespannten Fädchens (in der Nähe des Nullstreifens) als Vergleichsmarke und Bezugslinie für die Ausmessung der Aufnahmen. Zur visuellen Beobachtung wurde der Bereich zweier Babinetstreifen (des Nullstreifens und eines benachbarten) mittels des Bildes zweier Fädchen einstellbaren Abstandes umschlossen und bei der Kompensation wurden diese Streifen in ihre Ausgangsstellung zurückgeführt. Dieses Verfahren bewährte sich sowohl bei der Eichung des Kompensators als auch bei den eigentlichen Messungen.

b) Elektrischer Teil der Versuchsanordnung.

Bei den Versuchen kommt es auf eine sehr große Konstanz der an der Kerrzelle liegenden Spannung an, deshalb wurden die Spannungen bis $1{,}5 \cdot 10^3$ V von der Hausbatterie zu Zeiten abgenommen, in denen die Batterie im übrigen unbelastet war. Da die Spannung dieser Batterie nicht in allen Fällen ausreichte, konnten außer einem Satz von Hochspannungsakkumulatoren (800 V) noch eine Anzahl von Anoden-Trockenbatterien in Reihe geschaltet werden, so daß insgesamt $5 \cdot 10^3$ V zur Verfügung standen. Von der Verwendung von Gleichrichtern wurde abgesehen.

Die Spannungen konnten an einem Potentiometer ($2 \cdot 10^6$ Ω) an Stufen von je $1 \cdot 10^5$ Ω abgegriffen werden. Die elektrische Kontrolle erfolgte einmal durch ein Präzisionsmilliamperemeter in Reihe mit der Spannungsquelle, sodann durch elektrostatische Voltmeter, die parallel zum Spannungsabgriff und damit zur Kontrolle geschaltet wurden. Als Strommesser diente ein sog. 10 Ω Instrument der Firma Siemens & Halske (voller Ausschlag 150 Skalenteile bei 45 mV und 10 Ω innerem Widerstand), als Spannungsmesser ein Multizellularvoltmeter der Firma Hartmann & Braun (bis $1{,}5 \cdot 10^3$ V) und ein weiteres gleichfalls elektrostatisches Instrument der gleichen Firma, mit einem Meßbereich bis $5 \cdot 10^3$ Volt. Bei dem erstgenannten Instrument konnten die Spannungen in jedem Falle auf $\pm$ 5 V, bei dem letztgenannten auf $\pm$ 20 V genau abgelesen werden.

IV. Meßgang und Meßergebnisse.

a) Methode der Ausmessung von Lichtbildern von Babinetinterferenzen.

Hierbei wurden am Anfang und am Ende der Meßreihe zur Fixierung der Ausgangsstellung und zur Prüfung der Konstanz der Versuchsbedingungen Lichtbildaufnahmen bei elektrisch unbelasteter Kerrzelle gemacht. Außerdem wurde eine Reihe von Aufnahmen mit steigender Kerrzellenspannung gemacht. Dieses Verfahren wurde für eine Reihe von Platten nacheinander durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, daß der Spannungsbereich zu jeder Platte den der folgenden überlappte, so daß der ganze Feldstärkenbereich bis $15 \cdot 10^4$ V/cm in kleinen Schritten durchmessen werden konnte.

Die Negative wurden darauf in der Weise mittels eines Komparators ausgemessen, daß sowohl bei den Aufnahmen mit unbelasteter Kerrzelle als auch mit elektrisch belasteter Kerrzelle die Abstände des Nullstreifens sowie der Nachbarstreifen von der gleichfalls photographisch fixierten strichförmigen Einstellmarke (s. Abschnitt IIIa) bestimmt wurden. Zur Eliminierung des Einflusses einer möglichen schiefen Einstellung der Marke wurden diese Abstände längs der Einstellmarke an verschiedenen Punkten bestimmt und die Ergebnisse arithmetisch gemittelt. Die Differenz der so ermittelten Abstände (für eine Aufnahme mit der Kerrzellenspannung E_m und für die Aufnahme bei unbelasteter Zelle) ist proportional dem Gangunterschied φ_m (s. Abschnitt II). Die zu je zwei Spannungen E_m und E_n ermittelten Abstände werden in die Gleichung (7) an die Stelle der φ_{mn} eingeführt und die Konstante K_{mn} wird berechnet.

Tab. I zeigt das Ergebnis einer derartigen Messung, wobei nur eine Photoplatte auszuwerten war. In der ersten Spalte steht die alphabetisch fortschreitende Bezeichnung der in der zweiten Spalte aufgeführten Feldstärken, bei denen die Messung erfolgte. Es folgt in der dritten Spalte die Angabe der Kombinationen der Spannungs- und Gangunterschiedswerte E_{mn} bzw. φ_{mn}, die zur Ermittlung der in der vierten Spalte aufgeführten Werte der Konstanten K_{mn} führte. Diese Konstante K_{mn} wurde durch Division der oben näher bezeichneten Abstandsdifferenzen (in Millimeter) durch die Differenz der Spannungsquadrate erhalten; um zu bequemeren Zahlen zu gelangen, wurde das Resultat mit einer Reihe von Zehnerpotenzen multipliziert. In der Tab. I folgen noch: in der fünften Spalte der arith-

[1]) S. F. Hehlgans, Physik. Zeitschr. **32**, 718 ff., 1931.

Tabelle I.

Ablesung	Feldstärke (V/cm)	Kombination	K_{mn} (gemessen)	K_M (Mittelw.)	$\frac{K_{mn}}{K_M}$ in Proz.	Größte proz. Abweichung
a	$4 \cdot 10^4$	*ah*	6,98	6,92	100,8	
b	$6 \cdot 10^4$	*bi*	6,80		98,2	— 1,8
c	$7{,}5 \cdot 10^4$	*ci*	6,92		100,0	
d	$9 \cdot 10^4$	*di*	6,84		98,9	
e	$11 \cdot 10^4$	*ei*	6,95		100,3	
f	$12 \cdot 10^4$	*fb*	7,00		101,2	
g	$13 \cdot 10^4$	*gb*	6,85		99,0	
h	$14 \cdot 10^4$	*hb*	7,03		101,6	+ 1,6
i	$15 \cdot 10^4$	*ai*	6,93		100,1	

metische Mittelwert K_M der Werte der vierten Spalte, in der sechsten Spalte das Verhältnis $\frac{K_{mn}}{K_M}$ in Prozenten und endlich in der letzten Spalte die Angabe der größten Abweichungen der Meßwerte von ihrem arithmetischen Mittelwert, gleichfalls in Prozenten.

Fig. 2 stellt die aus der zweiten Spalte von Tabelle I (Abszisse) und aus der sechsten Spalte (Ordinate) entnommenen Meßwerte graphisch dar. Zur besseren Veranschaulichung ist in Fig. 2 der Nullpunkt für die Ordinate unterdrückt.

Tab. I und Fig. 2 zeigen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit das Gesetz von Kerr für Nitrobenzol auch bei den zur Zeit praktisch möglichen größten Feldstärken seine Gültigkeit behält. Das gleiche Resultat ergaben mehrere nach der gleichen Methode durchgeführte Messungen. Auch die nachträgliche Ausmessung der in einer früheren Arbeit[1]) veröffentlichten Aufnahmen bestätigte dieses Ergebnis, obgleich der damaligen Aufgabe entsprechend das Licht nicht so gut gefiltert war wie bei diesen letzten Aufnahmen.

b) Methode der visuellen Beobachtung mittels eines Babinetkompensators.

Die Messungen wurden in der im Schlußabsatz von Abschnitt IIIa beschriebenen Weise durchgeführt. Die sehr anstrengenden Versuche wurden durch gleichzeitige Ablesung dreier Personen sehr erleichtert, von denen eine die genaue Kompensation des Gangunterschiedes beobachtete, während die beiden anderen die zugehörigen Skalenteile des Kompensators und die Meßspannung anmerkten.

Die Tab. II, die in analoger Weise wie Tab. I zusammengestellt ist, gibt das Resultat einer derartigen Messung. Bei der Berechnung der Konstanten K_{mn} wurde für die Differenz des

[1]) F. Hehlgans, a. a. O.

Tabelle II.

Ablesung	Feldstärke (V/cm)	Kombination	K_{mn} (gemessen)	K_M (Mittelw.)	$\frac{K_{mn}}{K_M}$ in Proz.	Größte proz. Abweichung
a	$3{,}9 \cdot 10^4$	*as*	80,4	80,6	99,6	
b	$4{,}8 \cdot 10^4$	*bt*	81,0		100,8	
c	$5{,}2 \cdot 10^4$	*ct*	79,9		99,2	
d	$6{,}0 \cdot 10^4$	*dt*	79,5		98,7	
e	$6{,}7 \cdot 10^4$	*et*	82,0		101,7	+ 1,7
f	$7{,}4 \cdot 10^4$	*ft*	81,7		101,3	
g	$8{,}1 \cdot 10^4$	*gt*	81,2		100,7	
h	$9{,}1 \cdot 10^4$	*ah*	79,5		98,7	
i	$9{,}5 \cdot 10^4$	*ai*	81,0		100,5	
k	$10{,}3 \cdot 10^4$	*ak*	79,8		99,0	
l	$11{,}0 \cdot 10^4$	*al*	81,3		100,9	
m	$11{,}6 \cdot 10^4$	*am*	79,4		98,5	
n	$12{,}1 \cdot 10^4$	*an*	79,4		98,5	— 1,5
o	$12{,}7 \cdot 10^4$	*ao*	80,5		99,8	
p	$13{,}0 \cdot 10^4$	*ap*	81,5		101,1	
q	$13{,}5 \cdot 10^4$	*aq*	81,6		101,2	
r	$13{,}9 \cdot 10^4$	*ar*	81,7		101,3	
s	$14{,}3 \cdot 10^4$	*as*	80,4		99,6	
t	$14{,}8 \cdot 10^4$	*at*	80,0		99,3	

Gangunterschiedes $\varphi_m - \varphi_n$ die Ablesung in Skalenteilen an der Trommel des Babinetkompensators zugrunde gelegt, woraus sich die abweichende Größe der absoluten Werte von K_{mn} in den Tab. I und II sofort erklärt.

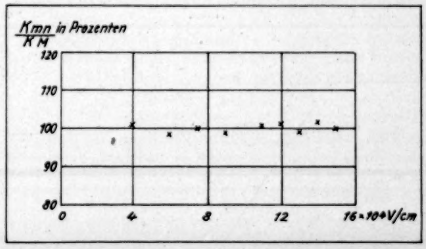


Fig. 2. Gültigkeit des Gesetzes von Kerr bei hohen Feldstärken. (Photographische Methode.)

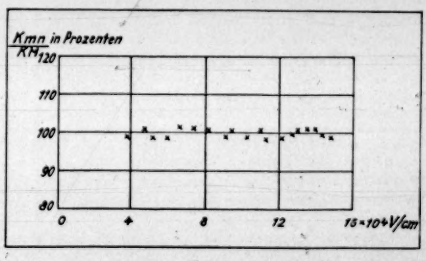


Fig. 3. Gültigkeit des Gesetzes von Kerr bei hohen Feldstärken. (Visuelle Methode.)

Fig. 3 gibt in der gleichen Weise wir Fig. 2 für Tab. I eine graphische Darstellung der entsprechenden Daten aus Tab. II. Wie ein Vergleich der Resultate der photographischen mit der visuellen Methode zeigt (Fig. 2 und 3, bzw. Tab. I und II), sind beide Methoden von etwa der gleichen Genauigkeit. Die photographische Methode ist insofern angenehmer, weil bei ihr eine einzelne Person die Messungen durchführen kann.

Auch die Methode der visuellen Kompensation mittels eines Babinetkompensators zeigt, daß das Gesetz von Kerr praktisch bis zur Durchbruchsfeldstärke für gereinigtes Nitrobenzol seine Gültigkeit behält.

c) Methode der visuellen Beobachtung mittels eines Babinet-Soleilkompensators.

Wegen der größeren Genauigkeit der Ablesung eines Gangunterschiedes, die ein Babinet-Soleilkompensator in Verbindung mit einer Halbschattenplatte gegenüber dem einfachen Babinetkompensator gestattet, war angenommen worden, daß sich die Fehlergrenze bei der Bestimmung von $K_{m\,n}$ nach Gleichung (7) wesentlich einengen lassen würde. Die Meßreihen, die aufgenommen wurden, zeigten aber immer noch eine größte Abweichung einzelner Meßwerte um rund $\pm$ 1,5 v. H. vom Mittelwert der Meßreihe. Eine wesentliche Verbesserung brachte also diese Methode nicht; das lag einmal daran, daß der Einfluß ungenauer Spannungsablesung in gleicher Weise bestimmend blieb wie vorher, außerdem gestattete der verwandte Soleilkompensator nur eine Kompensation bis zu einem Gangunterschied von etwa 2 λ, weshalb sich die genauere Ablesemöglichkeit nicht vollständig auswirken konnte (s. Gleichung (8)). Um bei hohen Feldstärken messen zu können, wurde in diesem Falle der Lichtweg im Kerrkondensator noch weiter verkürzt. Immerhin zeigten aber auch diese Messungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, daß das Gesetz von Kerr innerhalb der angegebenen Genauigkeit seine Gültigkeit bei Feldstärken bis $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm behält.

V. Zusammenfassung.

Mittels visueller und photographischer Bestimmung des Gangunterschiedes in der Kerrzelle, wobei ein Babinet- bzw. Babinet-Soleilkompensator verwandt wurde, wurde festgestellt, daß die durch das Gesetz von Kerr geforderte quadratische Abhängigkeit des Gangunterschiedes von der Feldstärke für bestgereinigtes Nitrobenzol bei elektrostatischen Feldern bis zu Feldstärken von $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 1 v. H. gilt.

(Eingegangen 3. August 1931.)

Beitrag zur Frage statistischer Schwankungen der Eigenstrahlung in Strahlungsapparaten.

Von Walter M. H. Schulze.

Exakte Untersuchungen über die Ultrastrahlung oder Höhenstrahlung und ihre mannigfaltigen, z. T. recht geringen Schwankungen stellen recht hohe Anforderungen an die Konstanz der Versuchsbedingungen und aller instrumentellen Eigenschaften. Unter den letzteren stellt ganz besonders die sogenannte Eigenstrahlung oder Reststrahlung des Strahlungsapparates einen gewissen Unsicherheitsfaktor dar, weil seine genaue Bestimmung infolge der Schwierigkeit der Abschirmung jeglicher Fremdstrahlung ziemlich viel Umstände bereitet und daher nur selten ausgeführt wird. Zwar ergaben sich bei den modernen Apparaten vielfach bei gelegentlichen Nachprüfungen noch nach Jahren übereinstimmende Werte für die Eigenstrahlung[1] [2]), was jedoch nicht ohne weiteres als Kriterium für eine ausreichende Konstanz der Einzelwerte innerhalb dieses Zeitraumes anzusehen ist.

Die Ursache der im Strahlungsapparat stets vorhandenen „Restionisation" wird meist in der Hauptsache in radioaktiven Verunreinigungen der Gefäßwände oder gar in einer Eigenaktivität des betreffenden Metalles gesucht. Bei frisch geöffneten Apparaten käme dabei noch der Emanationsgehalt des Füllgases in erhöhtem Maße hinzu. Eine selbständige Ionisation des Füllgases infolge thermischer Molekularbewegung scheint in beachtenswertem Maße nicht aufzutreten[2]).

Im folgenden soll nun versucht werden, durch Anwendung der allgemeinen bei radioaktiven Prozessen geltenden statistischen Gesetzmäßigkeiten festzustellen, ob und in welchem Betrage die Eigenstrahlungsintensität Schwankungen unterworfen ist.

Von N gegebenen Atomen mit der Zerfallskonstanten λ zerfallen bekanntlich in einer gegebenen Zeit t:

$$Z = N\,(1 - e^{-\lambda t}) \tag{1}$$

Die „mittlere absolute Zerfallsschwankung" ζ und die „mittlere relative Zerfallsschwankung" ε sind dann gegeben durch[3]):

$$\zeta = \sqrt{Z\left(1 - \frac{Z}{N}\right)} \tag{2}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{Z} - \frac{1}{N}}. \tag{3}$$

1) A. Corlin, Physik. Zeitschr. 31, 1065, 1930.
2) W. Kolhörster, die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre — Probleme der kosmischen Physik, Bd. 5. H. Grand, Hamburg 1924.
3) St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, Teubner 1916.

Tabelle I.

Radioaktiver Gehalt in g/g	N	ζ	ε	ε Proz.
10^{-12}	$2{,}68 \cdot 10^{12}$	$1{,}1 \cdot 10^{3}$	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$	0,09
10^{-13}	$2{,}68 \cdot 10^{12}$	$3{,}5 \cdot 10^{2}$	$2{,}76 \cdot 10^{-3}$	0,27
10^{-14}	$2{,}68 \cdot 10^{11}$	$1{,}1 \cdot 10^{2}$	$0{,}9 \cdot 10^{-2}$	0,9
10^{-15}	$2{,}68 \cdot 10^{10}$	$3{,}5 \cdot 10^{1}$	$2{,}76 \cdot 10^{-2}$	2,76
10^{-16}	$2{,}68 \cdot 10^{9}$	$1{,}1 \cdot 10^{1}$	$0{,}9 \cdot 10^{-1}$	9,0
10^{-17}	$2{,}68 \cdot 10^{8}$	3,5	$2{,}76 \cdot 10^{-1}$	27,6
10^{-18}	$2{,}68 \cdot 10^{7}$	1,1	0,9	99,0

Solange t klein gegen die mittlere Lebensdauer der Atome bleibt, kann man mit den Näherungsformeln:

$$\zeta = \sqrt{Z} \tag{4}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{Z}} \tag{5}$$

rechnen. Dementsprechend wird auch die Ionisation I um einen Mittelwert I_0 schwanken, so daß ist:

$$I = k(Z \pm \zeta) = I_0 \pm k \cdot \zeta \tag{6}$$

$$I = I_0 (1 \pm \varepsilon). \tag{7}$$

Hierbei gibt k den Ionisationseffekt von einem einzigen zerfallenden Atom an.

Es ist nun über den radioaktiven Gehalt von ausgesuchtesten, radioaktiv nur sehr wenig infizierten Metallen, wie sie für Strahlungsapparate Verwendung finden, wenig bekannt. Hoffmann[4]) gibt an, daß er bei einigen Materialien bestimmt geringer als 10^{-14} g/g Metall wäre. Tabelle 1 gibt daher die Werte für ζ und ε wieder, wie sie sich für die verschiedenen „Zehnerstufen" im radioaktiven Gehalt zwischen 10^{-12} g/g — welches die Größenordnung des durchschnittlichen radioaktiven Gehaltes von Gesteinen, Erdreich und stärker infizierten Metallen darstellt — und einer willkürlich gewählten oberen Grenze von 10^{-18} g/g ergibt. N wurde dabei aus der jeweiligen radioaktiven Konzentration, der Atomzahl[3]) in 1 g $Ra = 2{,}68 \cdot 10^{21}$ und dem Metallgewicht des Ionisationszylinders, für welche größenordnungsmäßig 10^4 g angenommen wurde, berechnet. Für λ wurde der Wert[3]) $\lambda = 4{,}54 \cdot 10^{-8}$ [std^{-1}] benutzt. Als Zeit wurde mit Rücksicht auf die Praxis der Ultrastrahlungsmessungen eine Stunde gewählt, so daß also ζ und ε in diesem Falle die Schwankungen des Mittels der stündlichen Ionisationswerte darstellt. In der letzten Spalte der Tabelle ist gemäß der üblichen Gepflogenheit ε in Prozenten ausgedrückt.

Um nun wenigstens einen ungefähren — wenn auch noch so groben — Anhalt für die radioaktive Konzentration und damit für ζ und ε zu erhalten, soll nun aus der Restionisation N berechnet werden unter der vereinfachten Annahme, daß diese Ionisation nur durch die α-Strahlen des Ra erzeugt werde. Diese Vereinfachung scheint mir bei einer größenordnungsmäßigen Überschlagsrechnung erlaubt, da ja die anderen radioaktiven Stoffe im Gleichgewichtszustande nur in bedeutend geringerem Maße vorhanden sein können und ferner bei den in Frage kommenden Abmessungen das Ionisationsvermögen der β- und γ-Strahlen ebenfalls geringer als das der α-Strahlen ist.

Ist I_R die Intensität der Reststrahlung in Ionen/cm^3 · sek, V das nutzbare Volumen des Strahlungsapparates in cm^3, ϑ die Zeit t in Sekunden ausgedrückt und k die von einem α-Teilchen längs seiner Bahn erzeugte Anzahl von Ionen ($k = \sim 1{,}5 \cdot 10^5$), so errechnet sich N und ε nach:

$$N = \frac{I_R \cdot V \cdot \vartheta}{k(1 - e^{-\lambda t})} \tag{8}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{k}{I_R \cdot V \cdot \vartheta}}. \tag{9}$$

In Tabelle II sind nun die errechneten Werte von N und ε für die gebräuchlichsten Volumina von 3 und 4 l und Restionisationen von 1,5—5 Ionen/cm · sek. wiedergegeben. Man ersieht, daß demnach der radioaktive Gehalt des verwendeten Metalles um 10^{-16} g/g herum liegt, in Übereinstimmung zu den Befunden Hoffmanns[4]) und, daß die mittlere relative Schwankung der Eigenstrahlung bei Kolhörsterschen

Tabelle II.

Reststrahlung in Ionen/ccm-sek.	Volumen $= 3 \cdot 10^3$ cm^3			Volumen $= 4 \cdot 10^3$ cm^3		
	N	ε	ε Proz.	N	ε	ε Proz.
1,5	$2{,}4 \cdot 10^9$	$9{,}65 \cdot 10^{-2}$	9,65	$3{,}2 \cdot 10^9$	$8{,}35 \cdot 10^{-2}$	8,35
2	$3{,}2 \cdot 10^9$	$8{,}35 \cdot 10^{-2}$	8,35	$4{,}25 \cdot 10^9$	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	7,5
2,5	$4{,}0 \cdot 10^9$	$7{,}45 \cdot 10^{-2}$	7,45	$4{,}8 \cdot 10^9$	$6{,}47 \cdot 10^{-2}$	6,5
3	$4{,}8 \cdot 10^9$	$6{,}47 \cdot 10^{-2}$	6,5	$6{,}35 \cdot 10^9$	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	5,9
4	$6{,}35 \cdot 10^9$	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	5,9	$8{,}5 \cdot 10^9$	$5{,}1 \cdot 10^{-2}$	5,1
5	$7{,}95 \cdot 10^9$	$5{,}19 \cdot 10^{-2}$	5,2	$10{,}6 \cdot 10^9$	$4{,}57 \cdot 10^{-2}$	4,6

4) G. Hoffmann, Annal. d. Phys. **82**, 413, 1927.

Strahlungsapparaten bei einstündiger Summierungszeit mindestens einige Prozent der Restionisation betragen dürfte. Bei längerer Summierungszeit wird natürlich entsprechend Gl. (9) ε kleiner.

Vergleicht man diese Rechnungsergebnisse unter Berücksichtigung ihres nur überschlagsmäßigen Charakters mit dem von Corlin[1]) mitgeteilten Zahlen über die Ionisationsschwankungen verschiedener Kolhörsterscher Apparate hinter 10 cm Bleiabschirmung, so kann man die Übereinstimmung als befriedigend ansehen. Die Vermutung[1]), daß es sich bei diesen Schwankungen in der Hauptsache also um statistische Eigenstrahlungsschwankungen der Apparatur und nicht etwa um Änderungen der einfallenden Ultrastrahlung handelt, kann danach als ziemlich sicher angesehen werden. Die beobachtete Restionisation und ihre Schwankung läßt sich ferner normalerweise vollkommen durch eine α-Strahlung des im Gefäßmaterial vorhandenen Radiums erklären.

Nimmt man dagegen zur Erklärung der Restionisation nur eine Eigenaktivität des verwendeten Zinks an, so würde die mittlere relative Schwankung bei Annahme einer Zerfallskonstanten[2]) von $\lambda = 10^{-22}$ bis 10^{-23} sek^{-1} nur etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{30}$ der in Tabelle II mitgeteilten ε-Werte betragen, was — um die beobachteten Ionisationsschwankungen[1]) zu erklären — auf beträchtliche Ultrastrahlungsänderungen schließen ließe, was jedoch nach den Beobachtungen mit der Hoffmann-Steinke-Apparatur nicht wahrscheinlich ist.

Königswusterhausen — Neue Mühle, August 1931.

(Eingegangen 17. August 1931.)

BESPRECHUNGEN.

O. Tietjens, Hydro- und Aeromechanik. (Nach Vorlesungen von L. Prandtl.) Mit einem Geleitwort von Professor Dr. L. Prandtl. I. Bd. Gleichgewicht und reibungslose Bewegung. Gr.-8°. VIII u. 238 S., mit 178 Textabbildungen. Berlin 1929. Julius Springer. Geb. RM 15.—.

Im Jahre 1913 erschien, von allen hydrodynamisch interessierten Physikern lebhaft begrüßt, Prandtls „Abriß der Lehre von der Flüssigkeits- und Gasbewegung". Es war das erste Buch, das die Hydrodynamik in moderner Form vom physikalischen Standpunkt aus behandelte. Es hatte nur einen Fehler: es war eben nur ein „Abriß" von Prandtls Hydrodynamikvorlesung. Und deswegen ist es jetzt abermals zu begrüßen, daß aus diesem Abriß ein Lehrbuch geworden ist, von dem einstweilen die „klassische" reibungslose Hälfte vorliegt, aber auch diese von Prandtls ganz besonders anschaulicher und physikalischer Betrachtungsweise getragen. Wie der Referent aus eigner Erfahrung feststellen konnte, schließt es sich — wenigstens in der bisher vorliegenden ersten Hälfte — streng an die Prandtlschen Vorlesungen an, so daß man diese bei der Lektüre wieder vor sich erstehen sieht. Jeder Hörer der Prandtlschen Vorlesung wird diese Tatsache als das beste Werturteil würdigen und dem Herausgeber Tietjens dafür ganz besonderen Dank wissen.

Aus der Statik seien als besonders reizvoll hervorgehoben die Abschnitte „Stabilität von Luftmassen" und „Statischer Auftrieb gasgefüllter Luftfahrzeuge", aus der Kinematik die elegante Einführung in die Geometrie der Vektorfelder und aus der Dynamik das Kapitel über Wirbelbewegung, das in der Erklärung der Entstehung von Unstetigkeitsflächen gipfelt und damit bereits in die Gedanken der Prandtlschen Tragflügeltheorie hineinführt.

Wir hoffen auf ein baldiges Erscheinen des zweiten Teils, der der zähen Flüssigkeit und den technischen Anwendungen gewidmet sein soll. L. Schiller.

A. Gilles, L. Hopf, Th. v. Kármán, Vorträge aus dem Gebiete der Aerodynamik und verwandter Gebiete (Aachen 1929). 221 S., mit 137 Abb. Berlin 1930. J. Springer. RM 18.50, geb. RM 20.—.

Der vorliegende Band gibt eine dankenswerte Zusammenstellung der Vorträge, in denen eine Reihe bekannter Forscher des In- und Auslandes auf dem Kongreß anläßlich der Einweihung des Aerodynamischen Institutes der Technischen Hochschule Aachen im Juni 1929 über ihre letzten Arbeiten berichteten. Von den 27 Vorträgen, die alle im einzelnen zu würdigen hier nicht möglich ist, seien wenigstens diejenigen genannt, die gruppenweise verwandte Themen behandeln. An der Spitze steht eine Reihe von Arbeiten über das aktuelle Problem der Turbulenz von L. Prandtl, A. Betz, W. Tollmien und I. M. Burgers. I. Nikuradse und L. Schiller berichten über das Rohrwiderstandsgesetz bei hohen Reynoldsschen Zahlen, A. Busemann und I. Hartmann über Strömungen mit Überschallgeschwindigkeit. Das letzte Drittel der Vorträge ist Fragen der Flugtechnik gewidmet. Man findet hier Tragflügelprobleme behandelt von H. Glauert, Th. v. Kármán, E. Pistolesi und C. Töpfer, spezielle flugtechnische Probleme von L. Hopf und H. I. van der Maas. S. Goldstein, F. Misztal und G. P. Douglas bringen Beiträge zu Propellerfragen. Ohne Zweifel wird der Vortragsband für jeden, der sich mit modernen Problemen der Aero- und Hydrodynamik beschäftigt, von großem Werte und Interesse sein. R. Fuchs.

H. v. Mangoldt, Einführung in die höhere Mathematik für Studierende und zum Selbststudium. Vollständig neu bearbeitet und erweitert von K. Knopp. Erster Band: Zahlen. Funktionen. Grenzwerte. Analytische Geometrie. Algebra. Mengenlehre. Gr.-8°. XV u. 585 S. mit 112 Figuren. 5. und 6. Auflage. Leipzig 1931. S. Hirzel. RM 20.—, geb. RM 22.50.

In der vorliegenden Auflage des bekannten Lehrbuches haben insbesondere die Begründung der Lehre von den rationalen, reellen und komplexen Zahlen, sowie der Lehre von den Grenzwerten und was damit zusammenhängt, eine grundlegende Neugestaltung erfahren. Sehr zum Vorteil des Buches; denn die immer wieder zu rühmenden Vorzüge des Werkes, nämlich: Leichte Lesbarkeit, Zuverlässigkeit und Ausführlichkeit bis ins Einzelne, klares Hervorkehren des Gedankenganges auch im Großen, alle diese eignen der Neubearbeitung in noch viel stärkerem Maße, als den früheren Auflagen. Das Buch ist daher aufs angelegentlichste sowohl dem Anfänger als überhaupt allen zu empfehlen, welche über irgendwelche Grundfragen der höheren Mathematik sich unterrichten wollen. Haupt.

Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung. Agfa Bd. I. Leipzig 1930. S. Hirzel. Kart. RM 10.—.

Das Wissenschaftliche Zentrallaboratorium der Photographischen Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. Eggert hat begonnen über die dort ausgeführten technisch wissenschaftlichen Arbeiten in zusammenfassender Weise zu berichten. Der vorliegende I. Band enthält Abhandlungen über die theoretischen Grundlagen der Photographie, über Sensitometrie und Farbenphotographie, eine sehr schöne Übersicht über die photographischen Erfordernisse des Tonfilms und über Röntgenphotographie. Außerdem werden die Eigenschaften von Zellulosederivaten und eine reproduktionstechnische Frage behandelt. Die Mitarbeiter dieses Bandes sind die Herren Eggert, Arens, Biltz, Heisenberg, Dieterle, Dürr, Zeh, Schmidt, Küster, Hebbel, Barth, Luft, Raudenbusch, Koslowski, Hagedorn und Möller. Die Herausgabe dieser neuen Serie von wissenschaftlich photographischen Arbeiten von seiten der Agfa ist sehr zu begrüßen, und es ist zu erhoffen, daß die Bände in recht schneller Aufeinanderfolge erscheinen. Daß ein sehr großes Bedürfnis weiterer Kreise vorliegt etwas aus der wissenschaftlichen Arbeit der großen Industrielaboratorien zu erfahren, beweist das Interesse an der ähnlichen Serie von Bänden, die seit 16 Jahren von der Eastman-Kodak Company, Rochester N. Y. ausgegeben werden. Fritz Weigert.

Alfred Krethlow, Physikalisch-Technisches Praktikum für Mediziner. 232 S., mit 127 Fig. Berlin 1930. Verlag Julius Springer. RM 15.60.

Das Buch nimmt eine Zwischenstellung zwischen einem reinen Praktikumsleitfaden und einem physikalischen Lehrbuch ein. So enthält es eine ausgezeichnete Darstellung der ultravioletten Strahlung, ihrer Erzeugung, ihrer Wirkung auf den Organismus, sowie ihrer Messung und Absorption. Ebenso wird auf die Gefahren des ultraroten Lichtes auf das Auge und die Schutzmittel hiergegen gebührend hingewiesen. Besonders ausführlich und sehr klar sind die Röntgenstrahlen und ihre Verwendung in allen für den Arzt wichtigen Teilen behandelt. Hieran schließt sich eine ausgezeichnete Darstellung der Radioaktivität an. Außer den erwähnten Gebieten finden wir in dem Buche die folgenden Gebiete behandelt: Wägungen und Dichtebestimmungen, Linsen, Mikroskope, Drehung der Rotarisationsebene, Spektralanalyse, elektrische Widerstandsmessungen, Diathermie, ferner je ein Abschnitt über Hämodynamik, Elektrokardiographie, Analyse von Herztönen und elektrische Felder physiologischen Ursprunges. Zu wünschen wäre vielleicht bei einer neuen Auflage noch ein kurzes Eingehen auf den osmotischen Druck und die innere Reibung. Einige kleine Mängel, die dem Ref. aufgefallen sind, seien zwecks Beseitigung in späteren Auflagen angeführt. S. 9. Die Genauigkeit der Mohrschen Waage geht leicht bis zur vierten (nicht zweiten) Stelle hinter dem Komma. S. 69. Für das Ohmsche Gesetz für Gleichstrom braucht der Leiter nicht induktions- und kapazitätsfrei zu sein. Die S. 73 angegebene Spannungsdrosselung durch Vorschalten von Widerständen ist zwar richtig, aber in einem Buche für Mediziner nach den Erfahrungen des Ref. gefährlich, da der Arzt z. B. bei der Galvanisation wegen des stark schwankenden Übergangswiderstandes bei der Elektrodenauflegung auf die Haut gerade jenen Weg der Spannungsdrosselung nicht wählen darf; ein entsprechender Hinweis an jener Stelle ist daher erwünscht. S. 105. Zur Erklärung für das Fehlen des Skineffektes genügt bereits der hohe spez. Widerstand des Körpers. S. 174. Die von 1 g Radium in 1000 Jahren entwickelte Wärmemenge wäre dann richtig, wenn dabei das Gewicht des Radiums nicht auf die Hälfte gesunken wäre.

Zum Schluß möchte der Ref. das Buch sowohl den Studierenden der Medizin, wie auch den bereits in der Praxis stehenden Ärzten aufs wärmste empfehlen.

Leipziger Vorträge 1930, Elektroneninterferenzen. Hrsg. von P. Debye. VI u. 85 S., mit 18 Fig. Leipzig 1930. S. Hirzel RM 6.—.

Das Büchlein enthält die acht Vorträge, die auf der dritten Leipziger Vortragswoche gehalten worden sind. Sie beschäftigen sich mit Elektroneninterferenzen im weitesten Sinne; die ersten vier Vorträge handeln von den Erscheinungen, die man bei der Beugung von Elektronenstrahlen beobachtet, die zweite Gruppe beschäftigt sich mit der Elektronenleitung der Metalle. Die Vorträge sind durchweg äußerst flüssig geschrieben und bieten eine ebenso interessante wie über den neuesten Stand dieser Forschungen orientierende Lektüre dar. Man darf von diesen Vorträgen nicht verlangen, daß ihr Inhalt aere perennius dasteht, sie stellen auch gedruckt kein Lehrbuch sondern eine Form des Gedankenaustauschs dar.

Der erste Vortrag von Rupp, „Inneres Potential und elektrische Leitfähigkeit der Kristalle" beschäftigt sich mit der Bestimmung der Brechungsexponenten für langsame Elektronen, in Abhängigkeit von Wellenlänge und Material, und vergleicht diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Fermi-Sommerfeldschen Statistik der Metallelektronen.

In der Tat stellt ja die Bestimmung dieser Brechungsexponenten (der Austrittsarbeiten) den wichtigsten Beitrag dar, den die neuere Forschung zur Kenntnis der Metalle gegeben hat, und zwar wesentlich gerade Rupp selbst. Zu bedauern ist, daß er in der Tabelle, in der diese Ergebnisse zusammengestellt werden, nicht auch die experimentellen Richardson-Konstanten eingetragen und daraus die Zahl der Leitungselektronen berechnet hat. Im zweiten Teil bestimmt er die Austrittsarbeiten an nichtmetallischen Kristallen und findet, daß sie fast durchweg das entgegengesetzte Vorzeichen haben wie bei den Metallkristallen. Leider geht Rupp auf die Bedenken, die Joffé bei der Diskussion gegen diese Messungen vorgebracht hat und die sich im wesentlichen mit den störenden Einflüssen, den die Aufladung der Oberfläche an Nichtleitern hervorbringt, kaum ein.

R. Wierl behandelt in einem zweiten Aufsatz die Elektroneninterferenzen an freien Molekülen. Er beschreibt die von ihm ausgearbeitete Untersuchungsmethode (mit schnellen Elektronen) und zeigt, wie man unter Zuhilfenahme der Gesetze über Atomfaktoren mit Hilfe der Elektroneninterferenzen wichtige Aussagen über den Aufbau der Moleküle gewinnen kann.

H. Mark behandelt die prinzipiellen Fragen, die bei der Streuung von Röntgen- und Kathodenstrahlen auftreten. Er vergleicht im wesentlichen die Ergebnisse und Anschauungen der rein kinematischen und der dynamischen Theorie dieser Strahlen. Uns scheint, daß bei ihm die kinematische Theorie doch schlechter wegkommt als sie es verdient. Erstens nämlich treten die prinzipiellen Bedenken gegen die kinematische Theorie im wesentlichen erst auf, wenn man zu großen Kristallen übergeht, und zweitens schließen sich fast die gesamten experimentellen Ergebnisse, die die Intensitätsuntersuchungen (mit beiden Strahlen) ergeben haben, an die kinematische Theorie an. Ebenso scheint zum Beispiel die mit der kinematischen Theorie verträgliche Deutung der verbotenen Linien des Diamantgitters durch den Atomformfaktor näher zu liegen als der Hinweis auf die dynamische Theorie.

N. F. Mott stellt die Ausdrücke über den Atomformfaktor zusammen mit einer sehr hübschen Übertragung des Ausdrucks für Röntgenstrahlen auf den für Kathodenstrahlen.

E. Grüneisen diskutiert in einem Aufsatz über „die Temperaturabhängigkeit des elektrischen und thermischen Widerstandes der Metalle nach Theorie und Experiment“ die vorliegenden Meßergebnisse an Hand der Theorien von Bloch und Peierls und zeigt ferner, wie man in Verallgemeinerung älterer Ansätze von L. Brillouin, bei denen das Gitter in seiner Wirkung auf das bewegte Elektron als „reibendes“ Strahlungsfeld aufgefaßt wird, auf relativ elementare Weise zu Resultaten kommt, die sowohl mit den Meßergebnissen wie auch mit den Ergebnissen von Bloch gut übereinstimmen. Der Aufsatz wird für alle, die sich für metallische Leitfähigkeit interessieren, von allergrößtem Wert sein.

„Über die Wechselwirkung der Metallelektronen“ handelt der folgende Aufsatz von F. Bloch. Während der ältere Ansatz: schwache Wechselwirkung der Elektronen, zu Ergebnissen führt, die man auf das Vorhandensein von Elektronenwellen im Metall hindeuten kann, führt der Ansatz starker Wechselwirkung, deren Durchführung im wesentlichen sich an die Methoden von Heitler und London anschließt, zu „Spinwellen“. Insbesondere ergibt diese Näherung ohne weiteres sowohl das paramagnetische wie das ferromagnetische Verhalten der Metalle.

Der letzte Aufsatz von R. Peierls über „das Verhalten metallischer Leiter in starken Magnetfeldern“ zeigt, daß dieses Verhalten vor allem durch die doppelte Beeinflussung, die das bewegte Elektron durch die Lorenzkraft einerseits, durch die Zusammenstöße mit den Gitteratomen andererseits erfährt, bestimmt wird. Der Übergang vom quadratischen zum linearen Gesetz bestimmt sich dadurch, daß je nach der Stärke des Feldes der Krümmungsradius des Elektrons groß oder klein gegenüber der mittleren freien Weglänge ist. W. Ehrenberg.

C. F. Gauß, Werke. Bd. XI, 2. Abt. 2. Abh. 4°. 217 S., mit 2 Abb. Hrsg. von der Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen, in Komm. bei J. Springer. Berlin 1929. Gaußens physikalische Arbeiten, Magnetismus, Elektrodynamik, Optik von Cl. Schaefer. RM 24.—.

Dieser Band der Gaußschen Werke enthält einen umfangreichen Essay von Prof. Cl. Schaefer, in welchem die Arbeiten, die Gauß auf magnetischem, elektrodynamischem und optischem Gebiet unternommen hat, zusammengefaßt und historisch-kritisch behandelt werden. Der ernsthaften Lösung einer solchen Aufgabe stellen sich Schwierigkeiten entgegen, die nur der in historischen Arbeiten Erfahrene voll zu erkennen vermag. Es ist ein Unterschied, ob man einfach die Summe aus den Arbeiten eines Gelehrten zieht und das für die Gegenwart „Bedeutende“ in die Sprache der Gegenwart übersetzt, also etwa einen Bericht von Ergebnissen liefert, oder ob man einen wahrhaft historisch-kritischen Abriß verfaßt. Ist die erste Stufe erreicht, fängt die Mühe und Arbeit eigentlich erst an. Aus dem „factum“ das „fieri“ der Leistung erstehen zu lassen, dazu bedarf es einer Einsicht in dem Sinn des Materials — weit über stoffliches Verstehen hinaus —, die nichts Geringeres als die Wiedergewinnung der Persönlichkeit aus ihren Schöpfungen zum Ziele hat. Was vorliegt, ist stets ein mehr oder minder großes Chaos von einzelnen Teilen, und das große Problem erhebt sich immer wieder bei der Wahl des Ordnungsprinzips, diese aber kann im wesentlichen nur intuitiv getroffen werden. Ob der eingeschlagene Weg richtig war, erweist sich erst daran, daß der fertige „Abriß“ lebendige Züge aufweist, daß ein Porträt entstanden ist.

Darin, daß dieses Unternehmen gelungen ist, darf man füglich die feinste Frucht der Schaeferschen Arbeit erblicken. Die maßvolle Wärme von Gaußens Menschlichkeit, das im einzelnen Zeitbedingte seiner Untersuchungen, der eiserne Arbeitsernst, das unerhört Überragende seines Gesamtwerkes stellt sich dem Leser ganz unvermerkt, aber unausweichlich entgegen. Erreicht wurde dies mit den sparsamsten Mitteln; der Verf. läßt einfach die Tatsachen sprechen, aber er läßt sie eben „sprechen“.

Daß eine Arbeit von so hohem Niveau eine Fülle von bemerkenswerten Einzelheiten in sich birgt, ist selbstverständlich: die Tatsachen sind ja gar nicht ohne Weiteres gegeben, sie werden erst durch eine solche Untersuchung gefunden; nur einiges Wenige mag herausgehoben werden.

Von einem Überblick über den Stand der physikalischen Wissenschaften zu Gaußens Zeit hat der Verf. Abstand genommen; mit Recht, denn Gauß hat von seinen ersten Arbeiten an eine neue Ebene der Forschung betreten, die nur wenig Berührungspunkte mit der alten hat.

Was er an Themen der Zeit in Angriff nahm, hat er durchgehend von der Basis auf umgestaltet und

in eine andere Himmelsrichtung gekehrt. Die unmittelbare Folge war, daß das ihm zur Verfügung stehende Material an Messungen und Daten sich für seine Zwecke als unzureichend erwies, und so läßt er Mal für Mal den Wunsch nach anderer Fassung der zahlenmäßigen Ergebnisse laut werden. Hinter solchem unscheinbaren, ohne Begründung gestellten Begehren verbirgt sich nicht etwa der Keim, sondern schon die erste Vollendung eines neuen theoretischen Gebäudes, das zu seinem Abschluß nur noch der speziellen Erprobung bedarf: Und zwar vor allem um des „böotischen" Publikums willen, von welchem „ohne die Probe der Anwendung ... die abstrakte Theorie gar nicht beherzigt werden würde."

Durch solches Zögern Gaußens im Hervortreten mit seinen Ideen wird gerade die Feststellung der ersten Konzeption seines wissenschaftlichen Gutes außerordentlich mühevoll und es bedurfte der feinsten philologischen Kleinarbeit, gesicherte Ergebnisse für sie zu erzielen. Dieser mit raffiniertem Spürsinn geführten Verarbeitung des zerstreuten Materials ist in Schaefers Essay alle Schwere genommen. An Hand seiner Ausführungen ist der Weg, den Gaußens Forschungen nahmen, genußvoll zu verfolgen: Die Entwicklung seiner Theorie des Erdmagnetismus, deren Grundlagen er schon 1806 besitzt, seine Unabhängigkeit und Überlegenheit gegenüber Poissons Meßmethoden, seine Marotte, mit Riesenmagnetnadeln zu arbeiten, das Werden des magnetischen Vereins, die Gestaltung seiner Potentialtheorie und ihr Verhältnis zu den mathematischen Entwicklungen Greens.

Was alles Gauß auf elektrodynamischem Gebiet sein eigen nannte, ist erstaunlich; die Kirchhoffschen Sätze (1845) kennt er schon 1833; das elektrodynamische Potential und das Induktionsgesetz fand er bereits 12 Jahre vor Fr. Neumann, der Webersche Erdinduktor ist ihm zuzuweisen; das „Graßmannsche" Elementargesetz ist Gauß schon 10 Jahre vor Graßmann geläufig. Und so geht es fort; sein Weg mündet schließlich ein in den Faraday-Maxwellschen Gedankenkreis.

Ein gleicher Reichtum kennzeichnet den Bericht über Gaußens optische Untersuchungen: Linsenberechnungen mit dem Ergebnis, daß sich ihre Farbenzerstreuung praktisch vollkommen wegschaffen läßt, die Kritik des dialytischen Fernrohrs mit ihrem dramatischen Hin und Her, die großen dioptrischen Untersuchungen, Überlegungen zur (heterochromatischen) Photometrie der Gestirne, Bemerkungen über Beugung, Themen, deren Zahl sich leicht vermehren läßt.

Einen Mangel weist das schöne Werk auf: Gaußens mechanische Untersuchungen konnten in ihm nicht behandelt werden. Der Bearbeiter dieses Teils wird einen schweren Stand neben und nach dieser Leistung haben. Dr. Paul Hahn.

C. F. Gauß, Werke. Bd. XII, 4^0. 415 S., m. 19 Taf. Hrsg. von der Gesellschaft der Wiss. zu Göttingen, in Komm. bei J. Springer. Berlin 1929. RM 49.—.

Der vorliegende 12. Band der Werke Gaußens vereinigt unter den Titeln Varia, Atlas des Erdmagnetismus eine Nachlese und Ergänzung zu den bisher erschienenen Bänden; er enthält Aufzeichnungen und Einzelbriefe, sowie Nachträge zu den schon gedruckten Korrespondenzen mit Bessel, Bolyai, Olbers, Schumacher, Dirichlet, den beiden Humboldts, und schließlich Text, Tafeln und Tabellen des „Atlas des Erdmagnetismus" von Gauß und Weber.

Über den Inhalt des Bandes, in dem kaum ein Thema aus Gaußens umfassender Wirksamkeit ungenannt bleibt, können nur Andeutungen gegeben werden; zunächst seien zwei größere Abschnitte hervorgehoben: der deutsche Entwurf der Einleitung zur Theoria motus corporum coelestium, der das einzige uns erhaltene Fragment darstellt aus der ursprünglichen Fassung des Werkes, — und die „astronomische Antrittsvorlesung"; beide verfaßt in der Zeit von 1806—1808.

Ein von Gauß in französischer Sprache für Laplace abgefaßter Auszug aus der Abhandlung über die Anziehung eines elliptischen Sphäroids faßt die wesentlichen Ergebnisse knapp zusammen. Über Steinheils und Gaußens Beobachtungen der Erdleitung erhalten wir neues Material; sehr wichtig ist ein Brief an Hansteen aus dem Jahre 1832, in welchem der Vorschlag auftaucht, das erdmagnetische Feld auf der Erdoberfläche durch Zeichnung und Deutung der Äquipotentiallinien zu interpretieren.

Berichte über Vermessungsarbeiten, Linsenberechnungen für Repsold, Notizen zu einer genauen Wägung des hannoverischen Pfundes bekunden die außerordentliche Sorgfalt, die Gauß solchen Einzelproblemen zuwandte. So manchen Physiker wird es sehr interessieren, was Gauß über seine Praxis des numerischen Rechnens mitteilt.

Die Wiedergabe der Tafeln zum „Atlas", in denen stillschweigend eine Ungleichheit in den Überschriften des Originals ausgeglichen wurde, ist sehr schön gelungen; — warum hat man den Abbildungen des Bandes XI, 2, Abh. 2 nicht dieselbe Sorgfalt angedeihen lassen?

Für die philologische Feinarbeit an Texten und Kommentaren, die bei einem Bande wie dem vorliegenden, besondere Mühe machen, dürfen wir den Editoren unseren Dank nicht verschweigen.

Dr. Paul Hahn.

R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik. I. Bd. 2. Auflage. 469 S., mit 26 Abb. Berlin 1931. J. Springer. Geb. RM 30.80.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage ist der in derem Vorwort ausgesprochene Wunsch, ein engeres Bewußtsein der Zusammengehörigkeit zwischen Mathematik und Physik zu schaffen, in überraschend hohem Maße in Erfüllung gegangen. Sind es doch gerade die in diesem Buche in mustergültiger Form dargestellten Eigenwertprobleme, die durch die Entwicklung der Wellenmechanik in den Brennpunkt des Interesses gerückt sind. Und es darf sich rühmen, einem großen Teil der Physiker einen gangbaren Weg in das vordem weniger beachtete Gebiet der Mathematik gebahnt und damit gerade in der letzten Periode rascher Entwicklung eine wichtige Rolle gespielt zu haben.

In der neuen Auflage geschieht den Eigenwertproblemen der Quantenmechanik spezielle Erwähnung; so im V. Kapitel bei den Laguerreschen Polynomen, ferner im VI. Kapitel, wo in größerer Allgemeinheit das Auftreten eines diskreten Spektrums mit einem Häufungspunkt und anschließendem kontinuierlichen Spektrum untersucht wird. In ihrem klaren, folgerichtigen Aufbau, in dem doch jedes Kapitel eine gewisse Selbständigkeit behaupten darf, ist die zweite gegenüber der ersten Auflage unverändert geblieben.

Neu hinzugefügt sind z. B. (um nur einige für den Physiker interessanten Punkte hervorzuheben) im ersten Kapitel eine ausführlichere Besprechung der Hermiteschen und unitären Matrizen, im vierten der Variationsprobleme der Elastizitätstheorie und Elektrostatik, im fünften und sechsten der Schrödingergleichung, im siebenten der Anwendung der Integraltransformationen auf die Hermiteschen und Laguerreschen Differentialgleichungen usw.

Manche schöne Vereinfachung und Umgruppierung erhöht die Übersichtlichkeit der zweiten Auflage gegenüber der ersten noch, ohne ihren Umfang trotz manchem Neuen merklich zu vergrößern.

F. Bloch.

Das Erdöl. Seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb in 5 Bänden, begründet von C. Engler und H. Höfer. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage, hrsg. von Dr. J. Taussz. IV. Bd., Leipzig 1930. Verlag von S. Hirzel. Preis Geh. RM 68.—, geb. RM 71.—.

In dem vierten Bande dieses umfassenden Werkes finden wir folgende wichtige Abschnitte: Terminologie der Erdölprodukte von Techn. Rat Ing. R. Schwarz. Analyse der flüssigen und festen Erdölprodukte von Geh. Rg.-Rat Prof. Dr. D. Holde, Dr. W. Bleyberg und Dr. G. Meyerheim unter Mitarbeit von Dr. W. Manasse, Dr. K. H. Schünemann, Dr. A. v. Skopnik und Dipl.-Ing. C. Walther, Technische Analyse der gasförmigen Erdölprodukte von Dr. P. Schuftan. Methoden zur petrographischen Untersuchung von bituminösen Gesteinen von Prof. Dr. L. Rüger. Geologische und geophysikalische Methoden zur Erschließung von Erdöllagerstätten von Dr. A. Moos.

Der erste Abschnitt zeigt, welche Mannigfaltigkeit, ja man kann sagen Verwirrung in der Bezeichnung des Rohstoffes und dessen Produkten herrscht. Wir sind dem Verfasser dankbar für die Zusammenstellung der deutschen und ausländischen Namen und für die Vorschläge, die er für die Vereinheitlichung macht. Der zweite und dritte Abschnitt beweisen uns, wieviel wichtige Arbeit auf analytischem Gebiet in den fünfzehn Jahren seit dem Erscheinen der ersten Auflage geleistet worden ist. Bei Welthandelsprodukten, die sämtlich keine einheitlichen Substanzen sind, sondern aus Gemischen bestehen, ist die Verfeinerung der physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden von ganz besonderer Bedeutung. Der vierte und fünfte Abschnitt führen uns in Gebiete, die in lebhaftem Fluß sind und deren Bedeutung bei dem eifrigen Suchen nach Erdöl nicht nur auf wissenschaftlichem, sondern vor allem auch auf volkswirtschaftlichem Gebiet liegt. Rechnet man doch allein in den Vereinigten Staaten von Amerika die Summen, die für Fehlbohrungen ausgegeben sind, auf viele hundert Millionen Dollar. Daß wir schon jetzt imstande sind, mit verfeinerten physikalischen und geophysikalischen Methoden ganz böse Fehlschläge zu vermeiden, läßt für die Zukunft noch Besseres hoffen.

Das mit vielen zweckdienlichen Abbildungen ausgestattete Werk wird nicht nur in den Kreisen der Erdöltechniker, sondern auch von Chemikern, Geologen und Physikern eifrig benutzt werden.

Rassow.

A. Fraenckel, Theorie der Wechselströme. 3. Auflage. 257 S., mit 292 Abb. Berlin 1930. J. Springer. RM 20.—, geb. RM 21.50.

Das Buch gibt eine Theorie der Wechselströme unter besonderer Berücksichtigung der in der Starkstromtechnik vorliegenden Aufgaben. Nach dem Vorwort der ersten Auflage richtet sich der Verf. an den Starkstromtechniker, doch gilt diese Einschränkung nicht, da ein Buch über die Behandlung der Schwachstromprobleme nicht anders aufgebaut sein könnte. Den Physiker interessieren insbesondere die Kapitel über Vierpole, Kettenleiter und Ausgleichsvorgänge in quasistationären und nicht stationären Stromkreisen. Für charakteristische Probleme werden Beispiele aus der Praxis gegeben, jedoch muß man feststellen, daß dieses für den zweiten Teil des Buches nicht in dem gleichen Maße durchgeführt ist. — Die 3. Auflage bringt gegenüber ihren Vorgängern neben einer Reihe von Umstellungen und Ergänzungen eine Anleitung zur Verwendung trigonometrischer Funktionen zur Berechnung von Fernleitungen. Das Buch ist insbesondere dem in der Praxis stehenden Physiker zu empfehlen.

O. Werner.

Handbuch der anorganischen Chemie. Hrsg. von R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel. 4. Bd., 3. Abteilung, 2. Teil, B, Lieferung 1. Verbindungen von Fe^{II} von W. Jander, Fe^{III} von A. Kurtenacker, Fe^{IV}, Fe^{V}, Fe^{VI} von A. Siemens, Eisencarbonyle und -nitrosyle von I. Koppel. Leipzig 1930. Verlag S. Hirzel. RM 45.—.

Nachdem 1929 das Gmelinsche Handbuch der anorganischen Chemie (8. Aufl., R. J. Meyer) mit der Herausgabe des Eisens begonnen hat, wird nunmehr mit der vorliegenden Lieferung des Abeggschen Handbuches der gleiche Gegenstand in Angriff genommen. Durch das Erscheinen der zusammenfassenden Darstellungen der Eisenchemie beginnt sich eine seit Jahrzehnten vorhandene Lücke in der Literatur der anorganischen Chemie zu schließen, denn in der 7. Aufl. des Gmelin (Beginn 1907) und im Abegg (Beginn 1905) fehlt das Eisen. Nur mag man zunächst zweifelhaft sein, ob es berechtigt ist, daß dasselbe wichtige Gebiet gleichzeitig in den beiden Handbüchern erscheint, daß also dieselbe Arbeit doppelt geleistet wird, wie das zum Teil auch bei den Handbüchern der Physik (Geiger-Scheel) und der Experimentalphysik (Wien-Harms) der Fall ist. In dem vorliegenden Fall liegt die Berechtigung in der prinzipiell verschiedenartigen Darstellungsweise. Der Gmelin ist im Wesentlichen ein Referatenorgan, das die gesamte Literatur über die verschiedenen anorganischen Verbindungen in systematischer Ordnung enthalten soll, der Abegg dagegen im Sinne seines ersten Herausgebers eine kritische Darstellung, bei der besonders auch die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung berücksichtigt werden. Der Gmelin ist daher in erster Linie das Nachschlagewerk für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker. Die kritische, monographische Darstellungsweise des Abegg erleichtert demgegenüber das Einarbeiten in ferner liegende Gebiete. Sie ist aus diesem Grunde nicht nur für den Chemiker, sondern auch für den Physiker von großem Nutzen. Man muß daher dem jetzigen Herausgeber Dank wissen, daß er an dem Abeggschen Darstellungsprinzip folgerichtig festgehalten hat.

Die jetzt erschienene Lieferung des Abeggschen Handbuches behandelt die Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Eisens (unter Ausschluß der komplexen Cyanide), die Verbindungen des sechswertigen Eisens (Ferrate), die Karbonyle und Nitrosyle und die Verbindungen des hypothetischen $FeIV$, FeV und FeI. Die Verfasser haben mit der Durcharbeitung und Sichtung der riesigen Literatur, die am Schluß jeden Abschnitts in chronologischer Reihenfolge zusammengestellt ist, eine sehr große Arbeit geleistet. Die einzelnen Abschnitte sind ausgezeichnet klar geschrieben; sie sind leicht und angenehm lesbar, wobei das Verständnis durch eine große Anzahl von Tabellen und Abbildungen erleichtert wird. Einige Schönheitsfehler, wie z. B. die Abhandlung des Kristallgitters unter Kristallform, sind demgegenüber unwesentlich.

In der zweiten Lieferung des Teiles B sollen die komplexen Eisencyanide und die Kolloidsysteme behandelt werden, während der Teil A das metallische Eisen und seine Legierungen enthalten soll. Möge im Interesse der Bezieher die baldige Herausgabe gelingen.

A. Schleede.

Handbuch der Astrophysik. Hrsg. von G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. Bd. III. 2. Hälfte: Grundlagen der Astrophysik. 3. Teil. Bearbeitet von W. Grotrian, O. Laporte, E. A. Milne, K. Wurm. Gr.-8°. VIII. u. S. 475—832. Mit 131 Abb. Berlin 1930. J. Springer. RM 58.80, geb. RM 62.—.

Die zweite Hälfte des Bandes III des Handbuches der Astrophysik ist ebenso wie die bereits angezeigte erste Hälfte im wesentlichen dazu bestimmt, den Astronomen in die physikalischen Probleme der Lichtemission und -Absorption einzuführen. Sie gibt vor allem eine Darstellung des Baues der Spektren und dessen Deutung durch die Atomtheorie.

Kapitel 5 von W. Grotrian in Potsdam, „Gesetzmäßigkeiten in den Serienspektren" behandelt die Spektren von Atomen und Ionen mit einem Elektron bzw. einem oder mehreren Valenzelektronen, während das folgende Kapitel von O. Laporte in Ann Arbor, Mich. „Theorie der Multiplettspektren" die komplizierter gebauten Spektren der Elemente mit beliebig vielen Elektronen umfaßt. Das Kapitel 7 von K. Wurm in Potsdam, „Bandenspektra" schließt mit der Theorie der Molekülspektren ab. Diese drei zusammengehörenden Kapitel behandeln Probleme, die dem Physiker völlig geläufig sind, die aber jetzt erst anfangen, auch vom Astronomen beachtet zu werden. Es ist sehr zu begrüßen, daß das Handbuch der Astrophysik diesen Fragen einen so erheblichen Umfang eingeräumt hat. Zweifellos besteht für den Astronomen in Zukunft eine der wesentlichen Aufgaben darin, die von der Physik gefundenen Gesetzmäßigkeiten zur Deutung der Spektren der Himmelskörper heranzuziehen.

Ein kurzes Kapitel 8: E. A. Milne in Oxford, „Theory of pulsating stars" behandelt in Ergänzung zu Kap. 2 desselben Bandes die Versuche, die von Milne, Eddington, Jeans u. a. zur Deutung der bei den Cepheiden beobachteten Erscheinungen unternommen worden sind. Freilich findet die Auffassung von Milne keine allgemeine Anerkennung.

A. Kopff.

Ernst Lehr, Schwingungstechnik, ein Handbuch für Ingenieure. 1. Bd. Grundlagen. Die Eigenschwingungen eingliedriger Systeme. Gr.-8°. XXIII u. 295 S., mit 187 Textabb. Berlin 1930. J. Springer. RM 24.—, geb. RM 25.50.

Es handelt sich hier um den ersten Band eines umfangreich gedachten Werkes, das die Technik verschiedenster Schwingungsvorgänge in der für Ingenieure maßgebenden Weise geben will. Aus diesem Grunde legt der Verfasser Wert darauf, in diesem Bande die Grundlagen in leichtfaßlicher und einheitlicher Weise zu entwickeln. Bei mathematischen Darlegungen werden auch Zwischenrechnungen gegeben, damit der Ingenieur, der die Theorie anwenden will, sich auf das eigentliche technische Problem konzentrieren kann. Das Buch ist vom Standpunkte des Konstrukteurs geschrieben. Gerade diese Anlage macht das Werk auch für den technischen Physiker wertvoll, denn während es sehr viel gute mathematische Literatur über Schwingungsvorgänge gibt, entbehrte man bisher eine solche Zusammenfassung methodischer technischer Anwendungen. W. Hahnemann, Berlin, hat übrigens die erste Anregung zu dieser Bearbeitung gegeben. Kap. I: Schwingungen des materiellen Punktes. (Grundlagen, Anwendungsbeispiele-Berechnung der Eigenschnelle verschiedener technischer Schwinger, Arbeit leistende Schwinger und Berechnung ihrer Federung.) Kap. II: Drehschwinger. (Allgemeines, Elemente der Massengeometrie, Anwendungen in der Praxis.) Kap. III: Der elektrische Schwingungskreis. (Grundlegendes, der Kondensator, die Induktivität, der elektrische Schwingungskreis.) Die energetische und analogietheoretische Seite wird immer besonders herausgearbeitet. Kap. IV: Reibung und Dämpfung. (Freie Schwingungen unter Einfluß der Reibung, unter Einfluß der Dämpfung.) Die Dämpfungsfragen sind besonders sorgfältig behandelt, was von diesem Autor zu erwarten war. Ein zweiter Band soll die erzwungenen Schwingungen, wie auch die nichtharmonischen behandeln, während weitere Bände Koppelschwingungen, Kreiseltechnik, Massenausgleich bringen sollen. Zusammenfassend ist zu sagen: es liegt hier ein Werk aus berufener Feder vor, das auch dem Physiker oft von großem Wert sein wird. Die Ausstattung ist vorzüglich.

H. Hörig.

A. König, Physiologische Optik. (Handbuch d. Experimentalphysik von Wien, Harms; Bd. XX 1. Teil). VII u. 241 S., mit 70 Fig. Leipzig 1929. Akademische Verlagsgesellschaft. RM 22.—, geb. RM 23.60.

Nach einer eingehenden anatomischen Beschreibung des Auges folgt die Darstellung der „niederen" Farbenlehre, jenes exakten Teiles der physiologischen Optik, welcher sich mit der physikalischen Beschaffenheit jener Lichter befaßt, deren Reize identische Empfindungen hervorrufen, diese aber prinzipiell unbeachtet läßt. Der Abhängigkeit dieser „Farbgleichungen" von physikalischen sowie normalen und anomalen physiologischen Umständen gilt das nächste Kapitel. Die im folgenden Abschnitt behandelten „Schwellwerte" sind erst durch die Arbeiten Schrödingers der exakten (d. h. der sich mit meßbaren Lichtern und nicht mit Empfindungen befassenden) Farbenlehre dienstbar gemacht worden.

Durch das Postulat, daß der Unterschied je zwei beliebiger, in irgendeiner Hinsicht eben unterscheidbaren Lichter quantitativ gleich ist, gelingt es, auch jene Lichter, die zwar nicht identische, aber bei Konstanthaltung bestimmter Parameter möglichst ähnliche Empfindungen hervorrufen, in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Die experimentell feststehende Reproduzierbarkeit solcher Einstellungen rechtfertigt es auch, dieselben zu physikalischen Messungen heranzuziehen. Wie sich zeigt, kann man die Aussagen der Theorie über größte Ähnlichkeit zweier Lichtreize aber auch mit Erfolg auf deren Empfindungen beziehen. Hierdurch kommt man aber bereits über die Grenzen der exakten Farbenlehre hinaus. Diesen Gebieten gelten nun die weiteren 13 Kapitel des Buches, die den Physiker übersichtlich und eingehend über Dinge unterrichten, die ihm normalerweise fernliegen, da sie in keiner Weise physikalische Erkenntnisse fördern, sondern sich höchstens als beachtliche Fehlerquellen bemerkbar machen können. Dazwischen sind die Kapitel Farbentheorie, heterochromatische Photometrie, Farbenmessung und Sehschärfe eingesprengt, die sich organisch besser an die Anfangskapitel angliedern würden.

Wie erwähnt, bemüht sich der Verfasser, die Überschrift des Buches im allgemeinsten Sinne fassend, sämtliche Eigenschaften des menschlichen Sehapparates möglichst gleichmäßig zu beschreiben und man muß wohl sagen, daß diese große Mannigfaltigkeit unter Berücksichtigung einer ausgedehnten Literatur in übersichtlicher Weise dargestellt wurde. Dem Umstand, daß hierdurch auch von der Physik abliegenden Gebieten erheblicher Raum gewidmet wurde, verdankt wohl auch die Heringsche Farbenlehre eine eingehende Behandlung neben der Young-Helmholtzschen, obwohl sie dem Physiker, der sich nicht mit Empfindungen befaßt, nur als eine Variante der letzteren mit transformierten Koordinaten erscheint. Für diesen stellt auch die Helmholtzsche Theorie nur die exakte Wiedergabe experimenteller Tatsachen ohne Aussagen über die Empfindung dar, welche daher nicht so sehr den Anspruch stellt, neben, als vielmehr über der Heringschen zu stehen. Ein Physiker von der eben skizzierten Einstellung wird trotzdem aus dem Buch reichliche Belehrung schöpfen, wenngleich er in die ihm naheliegenden Gebiete etwa aus der knappen, aber ungemein gehaltvollen Darstellung der physiologischen Optik und Photometrie in Müller-Pouillet, 11. Aufl. einen klareren Einblick gewinnen wird.

J. Jaumann.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. IV. Bd. Hydro- und Aerodynamik. Hrsg. von L. Schiller. 1. Teil: Strömungslehre und allgemeine Versuchstechnik. Gr.-8°. XII u. 730 S., mit 431 Abb. Leipzig 1931. Akademische Verlagsgesellschaft. RM 66.—, geb. 68.—.

Dem dritten Teil der Hydro- und Aeromechanik (Technische Anwendungen[1]) läßt L. Schiller jetzt den ersten folgen.

Wie früher, ist der umfangreiche Stoff in mehrere Kapitel aufgeteilt, von denen rund die Hälfte die Strömungslehre behandelt, soweit sie in den Rahmen einer Experimentalphysik gehört, während der Rest der allgemeinen Versuchstechnik gewidmet ist.

1) Vgl. diese Zeitschr. **32**, 59, 1931.

Als erstes Kapitel hat L. Prandtl eine Einführung in die Grundbegriffe der Strömungslehre geschrieben, deren Lektüre jedem einen hohen Genuß verschafft, sofern er sich über die Klarheit einer überall das Wesentliche treffenden Ausdrucksform zu freuen vermag. Daran reiht sich ein Abschnitt über „Klassische Hydrodynamik" von Falkenhagen mit experimentellen Zusätzen von Schmiedel. Die Überschrift für die gut geschriebenen Ausführungen scheint etwas zu eng gefaßt zu sein, wenigstens wenn man von der üblichen Begriffsbestimmung des Wortes „klassisch" ausgeht. Namen für Fachgebiete sind vielfach willkürlich, und es könnte selbstverständlich durch Verabredung festgelegt werden, daß Oseen, Zeilon und Faxèn zu den Klassikern in der Hydrodynamik gezählt werden, wie dies Falkenhagen bereits tut.

Von Tollmien stammen die Kapitel über „Grenzschichttheorie" und „Turbulente Strömungen"; er nützte die Gelegenheit, ein Gebiet, auf welchem er sich schon durch eigene Forschungsarbeiten bekannt gemacht hat, zusammenfassend darzustellen, gut aus. Die „Gasdynamik" wurde von Busemann behandelt; zu der Frage der „Kavitation" hat Ackeret einen lebendigen und durch industrielle Erfahrung bereicherten Beitrag geliefert.

Die Strömungsmeßtechnik ist in den Kapiteln über Druckmessung von Peters, Mikromanometer von Betz, Geschwindigkeits- und Mengenmessungen von Mueller und Peters und Hitzdrahtmessung von Burgers erschöpfend und mit einer in langer Versuchspraxis erworbenen Kritik der einzelnen Verfahren und Geräte behandelt. Schließlich hat noch Tietjens die Methoden zur Beobachtung von Strömungsformen anschaulich gemacht.

Wie bei dem dritten Teil, ist auf eine Vereinheitlichung in Aufbau und Form der einzelnen Abschnitte Wert gelegt worden; außerdem werden über alle Sonderfragen, die über den Rahmen eines Handbuches hinausgreifen, in übersichtlichen Zusammenstellungen Literaturhinweise geboten. Ein 28 Seiten starkes Namen- und Sachregister erleichtert die Benutzung als Nachschlagewerk. Die buchmäßige Ausstattung erreicht durchaus den hohen Stand, den wir von modernen wissenschaftlichen Verlagen gewohnt sind.

Schilhansl.

U. Pesonen, Relative Bestimmungen der Schwerkraft in Finnland in den Jahren 1926—1929. Veröffentl. des Finnischen Geodätischen Institutes Nr. 13. 168 S. Mit 1 Karte. Helsinki 1930.

In dieser Arbeit werden die Pendelmessungen nach dem üblichen vom Potsdamer Geodätischen Institut ausgearbeiteten Schema gegeben. Die erlangte relative Genauigkeit der sorgfältigen Beobachtungen erreicht $\pm$ 1 mgal ($= 1{,}10^{-3}$ cm $\cdot$ sec^{-2}). Die über längere Zeit beobachteten Verkürzungen der Schwingungszeiten der Halbsekundenpendel um einige Einheiten der siebenten Dezimale werden durch Abtragungen der Pendelschneiden und der Achatlager qualitativ einleuchtend erklärt. Uni die optischen Koinzidenzen auch für Feldbeobachtungen anwenden zu können, wird eine bequeme Anordnung gegeben, die gegenüber dem Gebrauch des Koinzidenzapparates die doppelte Beobachtungsgenauigkeit liefert.

Meißer.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1931/32.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik I, 4, Übungen im Physikalischen Laboratorium, 4 und 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Elektronen- und Ionenlehre, 2; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kurs, 2; Übungen im physikalischen Praktikum für Bauingenieure, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Kirschbaum:** Ausgewählte Kapitel der Physik: Röntgenstrahlen, 2; Photographie, 1, Übungen, 4. — **Schmidt:** Angewandte Wärmestrahlung: Strahlungspyrometrie, Strahlungswärmeübergang, Regelverfahren mit Hilfe von Wärmestrahlung, 6. —

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, halb- und ganztägig, für Anfänger (mit Veillon), 8; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*. — **Matthies:** Optik: Klassische und moderne Theorie, 5, Übungen, 1; Ausgewählte Probleme aus der Elektrostatik und Elektrodynamik, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar über Wellenmechanik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Veillon:** Repetitorium der Experimentalphysik, 1 *g*. — **Zickendraht:** Die wissenschaftlichen Grundlagen des Flugwesens: Aerodynamik und Luftfahrt, 2; Farbenlehre und praktische Anwendung, 1; Repetitorium über Wechselstromlehre inklusive Hochfrequenz, 1. — **Zehnder:** Maschinenkunde für Chemiker, 1; Physik des täglichen Lebens II, 1. —

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4, Ergänzung: Einführung in die theoretische und messende Physik, mit Experimenten (mit Orthmann), 2; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 *g*; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner, Sommer, Czerny, Skaupy, Schumann und Orthmann), tägl. — **Schrödinger:** Feldphysik II, 4, Theoretisch-physikalische Übungen, 1 *g*; Besprechung neuerer Arbeiten der theoretischen Physik (mit Kallmann, Londou, Möglich und Szillard), 2 *g*; Physikalisches Proseminar (mit v. Laue und Pringsheim), 1½. — **Hettner:** Theorie der Materie und der Strahlung, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, 1; Kolloquium im Anschluß an die physikalischen Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Sommer, Czerny, Skaupy und Schumann), 1 *g*. — **Möglich:** Mehrkörperproblem und Gruppentheorie in der Quantenmechanik, 4. — **Pringsheim:** Einführung in die Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **London:** Das Pauli-Prinzip und seine statistischen Anwendungen, 2. — **Henning:** Einführung in die Mechanik, 2. — **Paschen:** Neue spektroskopische Forschungen, 2. — **Gehrcke:** Ausgewählte Kapitel aus der Optik, mit Demonstrationen, 1. — **Czerny:** Theorie und Praxis höchstempfindlicher Meßinstrumente, 1; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Weissenberg:** Mechanik deformierbarer Körper, 1. — **Meissner:** Erzeugung tiefer Temperaturen und Gasverflüssigung, mit Demonstrationen, 1. — **Reichenheim:** Positive Strahlen der Gasentladung, 1. — **Skaupy:** Prinzipien der Lichttechnik, 1. — **Trendelenburg:** Elektrische Schwingungen, 1. — **Kiebitz:** Physikalische Grundbegriffe der Elektrotechnik, 1. — **Sommer:** Einführung in die Physik des Atomkernes, 1. — **Kohlhörster:** Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre I, 1; Arbeiten über Höhenstrahlung, nur für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend. — **Grotrian:** Physik der Sonne, mit Lichtbildern, 1; Spektroskopische Forschungsarbeiten (mit Schüler), tägl. — **Schumann:** Übungen zur theoretischen Ballistik, 1. — **Wehnelt:** Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3½; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, nach Vereinbarung *g*; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3; Experimentellphysikalische Arbeiten (mit Schumann), tägl. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **Reichenbach:** Die philosophischen Probleme des Wahrscheinlichkeitsbegriffes, 3; Das physikalische Weltbild der Gegenwart, 1; Naturphilosophisches Seminar, 2. — **Byk:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2. — **Frl. Meitner:** Seminar über Fragen der Atomphysik und -chemie (mit Kallmann, London und Szillard), 2 *g*; Physikalisch-radioaktive Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Kallmann:** Arbeiten aus dem Gebiete der physikalischen Chemie und Physik, tägl. *g*. — **Schüler:** Spektroskopisches Praktikum, 4. — **Eggert:** Grundlagen und Anwendung der Photographie: Wissenschaftliche Farben- und Röntgenphotographie, Kinematographie einschließlich Tonfilm, Reproduktionstechnik, 14tägig, 1½. — **Scheffer:** Angewandte wissenschaftliche Mikroskopie, nach Vereinbarung, *g*; Angewandte wissenschaftliche Photographie, nach Vereinbarung, *g*. — **Beck:** Photographisches Praktikum für Anfänger und Fortgeschrittene, 2. — **v. Ficker:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2. — **Hergesell:** Die Erforschung der Atmosphäre durch Registrierballone, mit Übungen, 1 *g*. — **Less:** Praktische Witterungskunde, 1. — **Robitzsch:** Die Rolle des Wasserdampfes im atmosphärischen Geschehen, 1. — **Knoch:** Allgemeine Klimatologie, 2. — **Kähler:** Einführung in die Wolken- und Gewitterkunde, mit Lichtbildern, 1; Übungen aus dem Gebiete der Meteorologie, atmosphärischen Elektrizität und Strahlung, 2, für Fortgeschrittene, tägl. —

Technische Hochschule Berlin. **Hertz:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, 8; Praktische Arbeiten im Physikalischen Institut, tägl.; Ausgewählte Kapitel aus der neueren Experimentalphysik, 1; Kolloquium über neuere Probleme der Physik und Chemie (mit Volmer und Becker), 2; Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Cranz, Bekker, Engl, Korn, Leithäuser, Pirani, Seegert, Schachenmeier, Schulz, Volmer und Weidert), 1½ *g*. — **Becker:** Optik aller Wellenlängen, 3, Übungen, 2; Seminar über ausgewählte Kapitel der theoretischen Physik, 2 *g*. — **Westphal:** Physikalische Übungen für Anfänger, 20. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1. — **Cranz:** Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1½; Übungen zur technischen Physik, 4; Seminar für technische Physik, 1. — **Schmid:** Praktische Metallröntgenographie, 2, Übungen, 1. — **Rupp:** Elektronenwellen, 1. — **Ramsauer:** Physikalisch-technische Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Kassner:** Die Niederschläge

als Grundlage von Wasserwirtschaft und Wasserbau, 1; Das Wetter in der Technik, 1. — **Korn:** Bildtelegraphie, 1; Potentialtheorie, 4. — **Wallot:** Ausgewählte Kapitel aus der Elektrizitätslehre, mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Elektrotechnik, 1. — **Hergesell:** Aerologische und meteorologische Arbeiten nebst Kolloquium, mit Übungen, 1. — **Luyken:** Erdmagnetismus, 1. — **Jung:** Einführung in die Geophysik: Erdbeben, Aufbau der Erde, magnetisches und elektrisches Feld der Erde, 2, Ergänzungen: Angewandte Geophysik, 2; Geophysikalisches Praktikum, nach Vereinbarung; Geophysikalisches Kolloquium (mit Reich), 2. — **Engl:** Physikalische Grundlagen des Tonfilms, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden II, 1. — **Weidert:** Geometrische Optik, 2, Übungen, nach Vereinbarung *g*; Seminar für optisches Rechnen, 2; Optische Instrumentenkunde, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 4; Optische Laboratoriumsarbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Schulz:** Einführung in die physiologische Optik, 1. — **Seegert:** Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1. —

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Gruner:** Elektrodynamik, 4; Mechanik deformierbarer Körper, 2; Quantenmechanik, 1. — **Koestler:** Theorie der elektrischen Wechselströme, 1; Einführung in die allgemeine Mechanik, 1; Anwendung der Mathematik auf Biologie: Erblichkeitslehre, 2; Ausgewählte Kapitel der Mechanik: Statisch unbestimmte Systeme, 1. — **König:** Hochspannungstechnik und Energieübertragung, mit Experimenten, 1; Theoretische Probleme der Energieübertragung und der Telegraphie auf Leitungen, 2. —

Universität Bonn. **Konen:** Experimentelle Mechanik, 3; Experimentelle Wärmelehre, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, halbtägig, für Fortgeschrittene, ganztägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Proseminar (mit Grebe und Szivessy), 2; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Grebe, Szivessy und Wever), 2. — **Pflüger:** Mechanik, Elastizität, Hydrodynamik, 5. — **Grebe:** Einführung in die theoretische Physik: Vektoranalysis, Elektrizitätstheorie, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Szivessy:** Technische Physik: Wärmelehre, 4; Einführung in die Relativitätstheorie, 1. — **Wever:** Einführung in die Kristall-Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen, 2. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Diesselhorst:** Experimentalphysik I: Elektrizität und Magnetismus, 4; Vektorrechnung, mit Anwendungen, insbesondere aus der Mechanik, 1; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 2; Physikalisches Praktikum I und II (mit Rusch); Physikalisches Kolloquium (mit Rusch), 14tägig, 2 *g*. — **Koppe:** Flug und Landung im Nebel, 1; Wettervorhersage, 1; Übungen in Luftfahrtmeßtechnik, 2; Übungen in Flugmeteorologie, 2; Kolloquium über Fragen des praktischen Luftverkehrs, 2 *g*. — **Bergwitz:** Elektrische Leitung in Gasen, mit Versuchen, 2; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Lübcke:** Wasserschalltechnik, 1; Akustische Meßmethoden, mit Übungen, 1; Technisch-physikalische Arbeiten im Laboratorium, nach Vereinbarung. — **Rusch:** Einführung in die Atomphysik, 2; Besprechungen über neuere Arbeiten aus dem Grenzgebiet zwischen Physik und Physikalischer Chemie (mit Kangro), 14tägig, 2 *g*. — **Uhden:** Der Weltflugverkehr und seine wirtschaftsgeographischen Grundlagen, 2. —

Universität Breslau. **Schaefer:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben, Bergmann und Kohn), 3 oder 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte, 3, für Fortgeschrittene (mit Steubing, Senftleben, Bergmann und Kohn), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Reiche, Steubing und Waetzmann), 1. — **Steubing:** Geschichte der Physik, 1; Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen, 2; Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht (mit Gross), 2; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Reiche:** Quantentheorie, 5, Übungen, 1. — **Jüttner:** Allgemeine Relativitätstheorie, 2. — **Senftleben:** Thermodynamik, 4, Übungen, 2. — **Bergmann:** Einführung in die theoretische Physik I, 2; Hochfrequenzpraktikum, 2. — **Kohn:** Absorption, Dispersion und Streuung der Strahlung, 2. — **Ludloff:** Über den Bau und die Kraftwirkungen der Moleküle, $1\frac{1}{2}$. — **Gross:** Schulphysik II: Ausgewählte Kapitel aus Magnetismus, Elektrizität, Optik, 1. —

Technische Hochschule Breslau. **Waetzmann:** Experimentalphysik I, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3; Physikalisches Zwischenpraktikum, 6; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar, nach Vereinbarung. — **Gross:** Schulphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 1; Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente, 2. —

Technische Hochschule Brünn. **Lohr:** Allgemeine und technische Physik: Elektromagnetische Erscheinungen und Optik, $3\frac{1}{2}$; Technische Physik II: Elektromagnetische Erscheinungen, 3; Physikalisches Praktikum, 4 und 3. — **Schoklitsch:** Meteorologie und Klimatologie, 3. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner:** Experimentalphysik I: Mechanik starrer, flüssiger, gasförmiger Körper, Wellenlehre, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Besprechung der Aufgaben des physikalischen Praktikums, 1; Physikalische Grundlagen der Wärmetechnik: Technische Wärmelehre, 2; Physikalisch-mathematisches Kolloquium (mit König), 2 *g*; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Becker:** Praktikum im Röntgen-Laboratorium für Metallforschung, 2. — **Rössiger:** Meßmethoden der angewandten Geophysik, 1; Geophysikalisches Praktikum, 2. —

Technische Hochschule Danzig. **Bartels:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Fort-

geschrittene I (mit Buchwald), nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Buchwald), 1 *g*. — **Buchwald:** Experimentalphysik I, 5; Kleines physikalisches Praktikum I (mit Wolf), $3^3/_4$, II und III, $2^3/_4$; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene II, tägl. — **Kalähne:** Einführung in die Radio- und Elektrophysik, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1; Schwingungen und Wellen, 1; Übungen in Photographie und Reproduktionsverfahren I für Anfänger, 3, II für Fortgeschrittene, tägl.; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum, tägl.; Radio-Praktikum I und II, 4. — **Koschmieder:** Allgemeine Meteorologie, 2, Übungen, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 *g*. — **Wolf:** Spektroskopie und Quantenmechanik, 2; Demonstrationspraktikum, 1; Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Handfertigkeitspraktikum für technische Physiker, 4. —

Technische Hochschule Darmstadt. Rau: Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Schwingungslehre (einschließlich Akustik), Geometrische Optik, Farbenlehre, Wellenlehre des Lichtes, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*; Werkstattkurs, 3. — **Zeissig:** Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Optik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1—2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Baerwald:** Elektrodynamik: Theorie von Maxwell und Lorentz und spezielle Relativitätstheorie, 4, Seminar, 2. — **Knipping:** Einführung in das Gebiet der Röntgenstrahlen, 2, Übungen, 1 *g*; Röntgenseminar für Fortgeschrittene, 1 *g*; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3 *g*; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, tägl. außer Sonnabend. — **Reutlinger:** Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik III: Wärme und Optik, 2; Messung mechanischer Schwingungen, 2. — **Herzberg:** Atomphysik I, 2, Übungen, 1. — **Georgii:** Allgemeine Klimatologie, 2; Wetter und Wettervorhersage, 2; Einführung in die Geophysik, 1; Flugmeteorologisches Kolloquium, 2; Flugmeteorologisches Praktikum, Meßflüge, Wetterkundliche Übungen, 2. — **Limmer:** Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographisches Vollpraktikum, 15; Photographisches Kolloquium, 1 *g*; Grundlagen der Photographie, 2; Photographische Optik und Projektionskunde, 1; Theorie und Praxis der technischen Kopierverfahren, mit Übungen, 1. —

Technische Hochschule Dresden. Dember: Experimentalphysik I, 5; Physik für Bauingenieure, 4; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Toepler und Wiarda), 14tägig, 2 *g*. — **Toepler:** Theoretische Physik: Wärme, 3, Übungen, 14tägig, 1; Einführung in die Wellenmechanik, 2; Größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Hochspannungs- und Röntgenpraktikum (mit Wiedmann), 6; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 1 *g*. — **Wiarda:** Theorie der unendlichen Reihen, 3; Anwendungen der Physik auf Astronomie, 2. — **Wiedmann:** Spektrum und Atombau, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3 und 6; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Saupe:** Röntgentechnik: Röntgenröhren, Röntgenapparate, Meßtechnik und Grundlagen der allgemeinen medizinischen Röntgenologie, mit Demonstrationen, 1. — **Alt:** Das Problem der Wettervorhersage, 1; Allgemeine Meteorologie, 2. — **Goldberg:** Reproduktionstechnik, 1 *g*. — **Klughardt:** Die Spektralapparate, 2; Die photographischen Objektive, 1. — **Kneschke:** Theorie mechanischer und elektrischer Schwingungen, 2; Einführung in die allgemeine Relativitätstheorie, 1. — **Luther:** Photographie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4; Selbständige Arbeiten, 2, 4, 8, 12, ganz- und halbtägig; Physikalisch- und anorganisch-chemisches Kolloquium (mit Müller), 1 *g*. —

Universität Erlangen. Gudden: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, Atomphysik, 5; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger, Rump und Kohl), 1 *g*; Höhere Experimentalphysik II: Elektrische Wellen, Optik, 2; Übungen im Beobachten und Messen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 20; Übungen in schriftlicher und mündlicher Darlegung, für Fortgeschrittene, 1 *g*; Übungen zu physikalischen Vorführungen für Fortgeschrittene, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger:** Theoretische Physik: Optik, 4; Übungen: Elektrizität, 1; Übungen: Theoretische Physik, 1; Wissenschaftliche Arbeiten, 40. — **Rump:** Physik der Röntgenstrahlen, 1; Übungen im Messen der Röntgenstrahlen, 2. — **Kohl:** Elektrische Übungen für Fortgeschrittene, 20; Seminar für Fortgeschrittene, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. —

Universität Frankfurt a. M. Wachsmuth: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Interferenz und Polarisation, 1; Repetitorium der Experimentalphysik I, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung und Meissner), 14tägig, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, zugleich physikalisches Seminar, tägl.; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Meissner), tägl. — **Meissner:** Höhere Experimentalphysik II: Wärmelehre, Elektrostatik, 3, Ergänzungen, 1; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten, 2. — **Mauz:** Akustik, 2. — **Rajewsky:** Biophysikalisches Seminar, 1; Strahlungen radioaktiver Substanzen, 2; Kolloquium für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme des Gebietes (mit Dessauer), 2. — **Seddig:** Optische Meß- und Prüfverfahren für Chemiker und Techniker, 14tägig, 2; Die Photographie und ihre Anwendungen II, 14tägig, 2; Übungen im Anstellen von Vorlesungsversuchen und optischen Projektionsverfahren, 14tägig, 2; Photographisches Kolloquium, 14tägig, 2; Photographisches Praktikum, 4 oder 8; Leitung selbständiger Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl. — **Déguisne:** Der elektrische Gleichstrom, 3, Ergänzung, 2; Transformatoren, 1; Kolloquium über angewandte Physik, 14tägig, 2; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 und 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, 6 halbe Tage; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Gramberg:** Maschinenkunde, Her-

stellung und Wirkungsweise der wichtigsten Maschinen und Apparate, 2. — **Dessauer:** Einführung in die medizinische Physik II: Kinetische Gastheorie und Thermodynamik mit Berücksichtigung ihrer biologischen Anwendung, 1½; Wissenschaftliche Arbeiten für fortgeschrittene Physiker und Mediziner, tägl. — **Mügge:** Synoptische Meteorologie, 2; Grundlagen der Erdbebenkunde, 1. — **Stüve:** Theoretische Meteorologie II: Dynamik, 3; Synoptisches Praktikum, 2; Meteorologisch-geophysikalisches Praktikum für Fortgeschrittene (mit Mügge), 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, halbtägig. — **Baur:** Mathematisch-statistische Methoden der Meteorologie mit Übungen, 2. — **Linke:** Erdmagnetismus, 1; Wellenbewegungen in Gewässern, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium (mit Stüve, Mügge und Baur), 14tägig, 2. —

Bergakademie Freiberg. **Aeckerlein:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen, 2. — **Brion:** Elektrotechnik, 2; Elektrotechnische Übungen, 2; Elektrotechnisches Kolloquium, 1 *g*. — **Papperitz:** Aktuelle Probleme der mathematischen Physik, 1. —

Universität Freiburg i. Br. **Mie:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5, Ergänzungen, 2; Physikalische Übungen, 6, für Fortgeschrittene I (mit Kast), 6, II: Technische Physik, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit v. Hévésy), 2 *g*. — **Kast:** Experimentalphysik IV: Atomphysik, 3. — **Bühl:** Technische Physik II: Mechanik und Wärme, 3; Photographie, mit Übungen, 3. — **Lyon:** Photographische Meßmethoden, 1. — **Koenigsberger:** Theoretische Physik: Optik, mit Übungen, 4; Wellen (elektrische, akustische, quantenmechanische), 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig. — **Hammer:** Elektrizität in Gasen, 1. —

Universität Freiburg (Schweiz). **Joye:** Experimentalphysik, 5, Ergänzungen, 2, Repetitorium, 1; Praktische physikalische Übungen, 3; Physikalisches Laboratorium, 4, für Anfänger, 12, für Fortgeschrittene und Untersuchungsarbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Brasey:** Theoretische Einführung in die Übungen des Physikalischen Laboratoriums, 2. —

Universität Gießen. **Bothe:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6 und 3; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 2. — **Cermak:** Physikalisches Seminar, 14tägig, 1½; Handfertigkeitspraktikum, 3; Höhere Experimentalphysik: Interferenz und Polarisation, 1. — **Jaffé:** Einführung in die theoretische Physik, 2; Theoretische Optik, 3; Übungen zur Theoretischen Physik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Uller:** Elektrische Schwingungen und Wellen, Radiotechnik, 2; Technische Fertigkeitslehre, 1; Einführung in die Geophysik, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Lihotzky:** Ausgewählte Kapitel aus der Strahlenoptik, 1; Die Nebenapparate des Mikroskopes, 1. — **Georgii:** Synoptische Meteorologie: Wetterkunde, 2. —

Universität Göttingen. **Franck:** Physikalisches Praktikum, 4 und 7; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl und Reich), 2 *g*. — **Born:** Seminar über Struktur der Materie (mit Hilbert und Weyl), 2 *g*; Prinzipien der Physik, 1 *g*. — **Pohl:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Cario:** Experimentelle Grundlagen der Wärmelehre, mit Experimenten, 1; Physikalisches Proseminar, mit Demonstrationsübungen (mit v. Hippel), 2. — **v. Hippel:** Gasentladungen, 1. — **Kuhn:** Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik, 1. — **Sponer:** Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie, 1. — **Hertz:** Wärmelehre, 4, Übungen, 1; Kausalität und Physik, 2. — **Nordheim:** Optik, 4, Übungen, 1. — **Heitler:** Relativitätstheorie, 4. — **N. N.:** Englischer Sprachkurs für Physiker, nach Vereinbarung, *g*. — **Angenheister:** Physik der Atmosphäre: Luftelektrizität, Polarlicht, 1 *g*; Dynamik des Erdkörpers: Erdbeben, Kontinent- und Polverschiebung, 1; Die Seismik und ihre Anwendung, 1; Geophysikalisches Seminar, 1 *g*; Geophysikalisches Praktikum, 3½ *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Reich:** Angewandte Elektrizität I, mit Experimenten, 2, Seminar, 2 *g*; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Prandtl:** Einführung in die Mechanik, 4; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik (mit Betz, Schuler und Prager), 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Mechanik, einschließlich Aerodynamik, tägl.; Anschauliche und nützliche Mathematik, 1 *g*. — **Schuler:** Theorie und Anwendung des Kreisels, 2; Praktikum zur Kreisellehre, 2. — **Prager:** Festigkeitslehre, 3, Praktikum, 2. — **Betz:** Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hilbert:** Einleitung in die Philosophie auf Grund moderner Naturwissenschaft, 4. —

Universität Graz. **Benndorf:** Experimentalphysik: Mechanik, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radaković und Hess) 2. — **Hess:** Experimentalphysik I, 5. — **Rumpf:** Röntgen- und Elektronenstrahlen, 2. — **Rosenberg:** Methodik des Unterrichtes in der Mathematik und darstellenden Geometrie, 2; Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 3. — **Radaković:** Elektrizität, 5; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Brell:** Vektorenrechnung mit Übungen, 3; Einführung in die modernen Quantentheorien, 2. —

Technische Hochschule Graz. **Kohlrausch:** Physik I: Optik, 3 und 5, II: Wärmelehre, 3 und 5; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus den Gebieten der chemischen Physik; Physikalisches Praktikum, 6. —

Universität Greifswald. **Krüger:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium) (mit Seeliger), 1½ *g*. — **Seeliger:**

Elektromagnetische Lichttheorie, mit schriftlichen Übungen, 3; Seminar für Fortgeschrittene: Ausgewählte Probleme der Quantenphysik, 14tägig, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Reinkober**: Ausgewählte Kapitel aus der experimentellen Elektrizitätslehre, 1; Physikalische Maßeinheiten und Meßmethoden, 1; Seminaristische Übungen zur reinen und angewandten Physik (mit Backhaus), 2; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Backhaus**: Einführung in die Quantenmechanik, 2; Praktikum zur angewandten Elektrizitätslehre, 3; Allgemeine Schwingungslehre, 2; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen auf dem Gebiet der angewandten Physik, tägl.; Besprechung ausgewählter Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Physik, 14tägig, 2 *g*. — **ten Bruggencate**: Physik der Sternatmosphäre, 2. —

Universität Halle. Hoffmann: Experimentalphysik II, 4; Röntgenstrahlen, Röntgenspektren, 1; Physikalisches Proseminar, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger und Fortgeschrittene, 6, 2 und 3; Handfertigkeitspraktikum, 3; Anleitung zu selbständigen theoretischen und experimentellen physikalischen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Smekal), 2 *g*. — **Smekal**: Wärmelehre, 4; Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlen, 1; Seminar für theoretische Physik, 2; Anleitung zu selbständigen theoretischen und experimentellen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Pose**: Struktur des Atomkerns, 1; Elektrische Meßmethoden, 1. — **Siedentop**: Klimatologie: Wetter- und Klimakunde, 1. —

Universität Hamburg. Koch: Experimentalphysik II: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, Minkowski, Meyer und Müller), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen (mit Tams, Goos, Gordon, Minkowski und Meyer), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2. — **Lenz**: Optik, mit Übungen, 4; Ausgewählte Fragen der Wellenmechanik, 1; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern), 2. — **Gordon**: Einführung in die Quantentheorie, 2. — **Minkowski**: Das Atom, 2; Physikalisches Proseminar (mit Unsöld), 2. — **Goos**: Spektroskopie II, mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungen, 1. — **Unsöld**: Vektoranalysis, 2. — **Meyer**: Erzeugung und Verwendung der Röntgenstrahlen, 1. — **Möller**: Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 4; Elektronik und Elektronenröhren mit Versuchen, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 5; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Elektrische Maschinen, mit Demonstrationen, 1. — **Jensen**: Die heutigen Aufgaben und Probleme der atmosphärischen Optik, 1; Die Erforschung der höheren Atmosphärenschichten, 1; Kosmophysikalisches Kolloquium, 14tägig, 2. — **Schwassmann**: Ergebnisse der astrophysikalischen Forschung I, 1. — **Tams**: Konstitution des Erdkörpers, 2; Seismische Übungen, 2; Seminar über die Physik der festen Erde, 14tägig, 2. — **Wigand**: Angewandte Meteorologie, 2; Meteorologisches Praktikum, 4; Meteorologisches Vortragsseminar, 14tägig, 2; Aerophysikalische Forschungsarbeiten, tägl.; Geophysikalisches Kolloquium (mit Schott, Schulz, Tams und Kuhlbrodt), 14tägig, 1½. — **Kuhlbrodt**: Spezielle Klimatologie: Die Klimate der Festländer und Meere, 2. —

Technische Hochschule Hannover. Precht: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 und 6; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg und Fues), 2. — **Fues**: Theoretische Physik, 2, Übungen, 2; Sondergebiete der Physik, 1; Seminar über Fragen der neueren Physik, 2. — **Herweg**: Drahtlose Telegraphie und Telephonie I, 2; Photographie, 2; Photographisches Praktikum, 3; Hochfrequenzpraktikum, 4 und 3; Arbeiten im Hochfrequenzlaboratorium für Fortgeschrittene, 6, halb- und ganztägig; Hochfrequenz-Kolloquium, 2. — **Seilkopf**: Allgemeine Meteorologie und Aerologie, 2. — **Hase**: Praktikum für Wärmemeßtechnik, 3; Ausgewählte Kapitel der Wärmemeßtechnik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, mit Seminar, tägl. —

Universität Heidelberg. N. N.: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Physikalisches Praktikum, 6. — **Becker**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 5; Theoretisch-physikalische Übungen, 1½ *g*. — **Schmidt**: Radiologie: Wellenstrahlung, 2; Spektroskopie, 2. — **Strecker**: Einführung in die technische Physik, 1. — **Hausser**: Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Kolloquium über naturwissenschaftlich-medizinische Arbeiten (mit Krehl, Kuhn und Meyerhof), 1. — **Peppler**: Synoptische Meteorologie, 2. —

Universität Innsbruck. Lerch: Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten (mit Tagger), 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*. — **March**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 5; Seminarübungen, 2 *g*. — **Sonvico**: Meßtechnik I, 2 *g*. — **Oberguggenberger**: Astrophysik III, 3; Photographisch-Photometrische Übungen, 1; Besprechung neuer Arbeiten auf dem Gebiete der praktischen Astrophysik, 1. — **Wagner**: Klimatologie, 3; Physikalische Ozeanographie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten Fortgeschrittener, 10 *g*. —

Universität Jena. Wien: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum (mit Hanle), 6, 4 und 3, für Fortgeschrittene (mit Joos und Hanle), 10; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Joos und Hanle), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau, Joos und Jentzsch), 2 *g*. — **Joos**: Theorie des Lichts, 3, Übungen, 1; Vortrags-Seminar für höhere Semester, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Proseminar (mit Hanle), 1 *g*; Atomistik der elektrischen Erscheinungen, 2. — **Hanle**: Experimentalphysik für Fortgeschrittene IV: Atomistik, 2; Spektroskopie, 1; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Auerbach**: Das Weltbild der modernen Naturwissenschaft, 1 *g*. — **Esau**: Hochfrequenztechnik, 3; Hochvacuumtechnik, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Grosses technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Bauersfeld**: Flugmechanik, 1. — **Müller**: Hochspannungstechnik II, 2. — **Sieberg**: Die Erdbeben in ihrer naturkundlichen und wirtschaftlichen Bedeutung, 1; Erdbebenkundliches Praktikum, *g*; Erdbebenkundliches Kolloquium, 14tägig, nach Vereinbarung; Anleitung zu selbständigen erdbebenkundlichen Arbeiten, tägl. *g*. —

Meisser: Erdmagnetismus und Luftelektrizität, 1; Einführung in die Meßkunde der durch Industrie und Verkehr verursachten Erschütterungen, mit Übungen, 1. — **Siedentopf:** Geschichte des Mikroskops, 1. — **Jentzsch:** Praktikum der wissenschaftlichen Mikroskopie, 2; Theorie der optischen Instrumente, 3; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 4; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl.; Optisches Seminar, 14tägig, 2 *g*. — **Rzymkowski:** Einführung in die wissenschaftliche Photographie, mit Praktikum, 3. — **Köhler:** Projektion und Projektionsapparate, 1. —

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Experimentalphysik A, 3; Physikalisches Laboratorium, 6, für Maschineningenieure, 3, für Vorgeschrittene, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten im physikalischen Institut, nach Vereinbarung. — **N. N.:** Überblick über die theoretische Physik, 3. — **Peppler:** Synoptische Meteorologie: Problem der Wettervoraussage, 2; Meteorologische Übungen I, 2, II, 2; Die Klimate der Erde, 1 *g*. — **Brüderlink:** Theorie der elektromagnetischen Störungen, 2. — **Riede:** Technische Optik B: Wellen- und Strahlungslehre, 2; Optisches Laboratorium, 3; Physikalische Meßkunde (Ergänzung zum Anfänger-Laboratorium), 1. — **Thomälen:** Theorie der Wechselströme I, 2, Übungen, 1. — **Scheel:** Die Entladungs- und Steuerungsgesetze der Elektronenröhren, ihre Berechnung, Konstruktion und Herstellung, Meßtechnik, 1. — **Weigel:** Grundzüge der physiologischen Optik I, 2. —

Universität Kiel. Rausch von Traubenberg: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Probleme der Atomistik, 1 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Zahn), 4, für Vorgeschrittene, 8; Forschungsarbeiten (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel und Zahn), 1½ *g*. — **Zahn:** Ergänzungen zur Experimentalphysik, 2. — **Kossel:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 1; Beobachtung und Naturgesetz: Besitz und Aufgaben der heutigen Physik, 1 *g*; Kolloquium über Wellenmechanik (mit Fellner, Kaluza und Wolf), 14tägig, nach Vereinbarung. — **Martienssen:** Mechanische und elektrische Schwingungen, 2. — **Schmidt:** Anleitung zu physikalischen Schülerübungen, 1. — **N. N.:** Röntgenographische Struktur- und Gefügeanalyse, mit Übungen über Aufnahmetechnik und Auswertungsmethoden, 2. —

Universität Köln. Rinkel: Experimentalphysik II: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 7, für Fortgeschrittene, 28, für Mediziner (mit Hiedemann), 3. — **Malsch:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene, 2. — **Försterling:** Thermodynamik, 4 *g*; Praktikum für Fortgeschrittene (mit Malsch), 4; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Kolloquium über neuere Arbeiten aus dem Gebiete der Physik (mit Rukop), 2 *g*. — **Falkenhagen:** Seminar zur Thermodynamik, 2; Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 3; Elektrolytische Lösungen unter besonderer Berücksichtigung der neueren elektrostatischen Theorien, 1; Quantentheorie und Chemie, 1. — **Rukop:** Akustische, thermische, optische Arbeits- und Meßverfahren in der Technik, 4; Seminar, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten; Praktikum für Fortgeschrittene, tägl. — **Lassen:** Ionen und Elektronen in Gasen, 1. — **Hiedemann:** Physikalische Meßtechnik für Fortgeschrittene, 2. —

Universität Königsberg. Kaufmann: Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, 4; Ausgewählte Kapitel der Elektrizitätslehre, 1 *g*; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6 und 3; Physikalisches Kolloquium (mit Gans und Kretschmann), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Proseminar, 14tägig, 2 *g*. — **Steinke:** Experimentalphysik II: Elektrizität, 2, Übungen, 2; Die Ultrastrahlung, ihre Probleme und Meßmethoden, 14tägig, 2. — **Gans:** Atom- und Molekularphysik, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1 *g*; Ausgewählte Kapitel der physikalischen Statistik, 1 *g*; Physikalisches Seminar (mit Kretschmann), 14tägig, 2 *g*; Selbständige Arbeiten in theoretischer und experimenteller Physik, für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Kretschmann:** Wärmelehre, 4, Übungen, 1 *g*. — **Stuart:** Molekülbau, 1; Physikalische Meßmethoden (theoretische Ergänzungen zum physikalischen Praktikum), 1. — **Reichenbächer:** Quantentheorie des Atoms (nach Bohr und Sommerfeld), 2. — **Errulat:** Erdbebenkunde, 2; Meteorologie I: Statik der Atmosphäre, 2; Besprechung geophysikalischer und meteorologischer Arbeiten, 14tägig, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. *g*. — **Raethjen:** Aerodynamik und Flugtechnik, 2. —

Universität Leipzig. Debye: Experimentalphysik II: Licht, Magnetismus, Elektrizität, 5; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 9, für Fortgeschrittene (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), 9, für Mediziner, Veterinärmediziner, Zahnärzte und Pharmazeuten (mit Möbius und Kämpf), 3; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Seminar, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Heisenberg), 1½ *g*. — **Heisenberg:** Theoretische Physik IV: Optik, 4, Übungen, 1 *g*; Seminar über die Struktur der Materie (mit Hund), 2 *g*; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit Hund), tägl. — **Hund:** Theorie des Atoms und der Molekel, 3. — **Marx:** Anregung von Atomen, mit Experimenten, 2; Radiologisches Praktikum, 2. — **Schiller:** Technische Mechanik starrer Körper: Graphische Statik, Kreisel, 2. — **Karolus:** Hochfrequenztechnik, 2, Übungen, 3. — **Möbius:** Dielektrische und Dipoleigenschaften der Stoffe, 2. — **Kaempf:** Photographie, einschließlich Farbenphotographie mit Experimenten, 1. — **Schmidt:** Theorie der Schwingungen, 2. — **Weickmann:** Dynamik der Atmosphäre, 2; Erdbebenkunde, 2 *g*; Arbeiten im Geophysikalischen Institut (mit Haurwitz), tägl.; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Haurwitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Optik der Atmosphäre, 1. —

Universität Marburg. Grüneisen: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 5; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tomaschek), 6, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Tomaschek), ganztägig. — **Schulze:** Einführung in die theoretische Physik: Mechanik und Wärme, 2; Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 5; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2. — **Berek:** Physikalische Abbildung: Wellenlehre, 2. — **Tomaschek:** Atomphysik I, 2. —

Universität München. **Gerlach:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, Magnetismus, 5; Physikalische Übungen für Anfänger, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Schütz), tägl.; Übungen für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Rüchardt und Schütz), $1^1/_2$ *g*. — **Sommerfeld:** Thermodynamik und Gastheorie, 4, Übungen, 2 *g*; Seminar (mit Bechert und Bethe), 2 *g*; Wellenmechanische Fragen, 1. — **Schmauss:** Meteorologie I, 4; Meteorologisches Seminar, 1 *g*. — **Geiger:** Meteorologisches Praktikum, 2. — **Graetz:** Einleitung in die theoretische Physik I, 4, Übungen, 1. — **Rüchardt:** Höhere Experimentalphysik: Mechanik, 2, Hydrodynamik, 1. — **Kirchner:** Einführung in die theoretische Physik II: Grundlagen der Atomphysik, 3; Physik und Technik der Röntgenstrahlen, 1. — **Schütz:** Magnetismus, 1. — **Bechert:** Relativitätstheorie, 1; Ausgewählte Probleme der mathematischen Physik, mit Übungen, 3. —

Technische Hochschule München. **Zenneck:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, Elektrische Ströme, 6; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff), ganztägig. — **Frank:** Experimentalphysik, 4; Angewandte Physik, 1, Übungen, 2; Witterungskunde, 1. — **v. Angerer:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene I: Mechanik, Hydrodynamik, Kolloide, 2. — **Fischer:** Grundzüge der Physik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 3; Elektron- und Atombau, 2; Praktisch-physikalische Übungen, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Emden:** Ausgewählte Kapitel der theoretischen Physik, Übungen, 2; Meteorologie und Klimatologie, 2. — **Kulenkampff:** Elektronenphysik der Metalle, 1. — **Kühl:** Die Brille als optisches Instrument, 2. — **Dieckmann:** Drahtlose Telegraphie und Telephonie I, 3, Übungen, 1; Technische Hilfsmittel der Luftnavigation, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der angewandten Physik, nach Vereinbarung. — **Huber:** Das Wetter und die Wettervorhersage, 1. — **Knoblauch:** Ausgewählte Kapitel der technischen Thermodynamik, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reiher:** Anwendung der Gesetze der Wärmeübertragung auf technisch-physikalische und technische Probleme, 1; Wärme- und Schalltechnik im Hausbau, 1. — **Nusselt:** Gesetze der Wärmeströmung, 3. —

Universität Münster. **Schmidt:** Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum (mit Durau), 3 und 6, für Mediziner, 3; Physikalisches Halbpraktikum, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Durau), 14tägig, 2 *g*. — **Kratzer:** Mechanik, 4, Übungen, 2; Atommechanik, 3; Seminar über Atombau, 2; Seminar über Wahrscheinlichkeit und Kausalität (mit Scholz), 2 *g*. — **Siemens:** Ausgewählte Kapitel aus der Starkstrom-Elektrotechnik, mit Vorführungen und Lichtbildern, 2. — **Durau:** Röntgenstrahlen, 1. —

Universität Prag. **Fürth:** Experimentalphysik I, 5; Physikalisches Praktikum, 6 *g*, für Pharmazeuten, 3 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Frank), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig, *g*. — **Frank:** Einführung in die Quanten- und Wellenmechanik, 3; Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Anwendung in der theoretischen Physik, 2; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*; Einführung in die theoretische Physik I, 5, Übungen, 3. — **Blüh:** Elektrische Meßmethoden und Meßinstrumente, 2; Seminar: Fragen der chemischen Physik, 2 *g*; Einführung in die Physik für Pharmazeuten, 5. — **Pollak:** Allgemeine Meteorologie und Klimatologie, 3; Geophysikalische Anwendungen der numerischen Infinitesimalrechnung, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 10 *g*. —

Technische Hochschule Prag. **Tuma:** Physik: Reine Mechanik, 5 und 3; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker:** Grundzüge der theoretischen Physik I: Schwingungs- und Wellenlehre, 2. — **Körner:** Wärmelehre der Gase, 2. —

Universität Rostock. **Füchtbauer.** Experimentalphysik: Elektrizität, Wärme, 2; Physikalische Übungen, 8; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar (Kolloquium) (mit Jordan und Kunze), 14tägig, $1^1/_2$. — **Jordan:** Thermodynamik, mit Übungen, 4; Beispiele zur Wellenmechanik III, 2. — **Falckenberg:** Allgemeine Meteorologie, 1; Meteorologisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*; Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl. — **Kunze:** Elektromagnetische Schwingungen und Radiotechnik, 1; Forschungsergebnisse der modernen Physik, 1. —

Technische Hochschule Stuttgart. **Regener:** Physik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3, III: Elektrische Wellen und Optik, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (Besprechung neuerer Arbeiten) (mit Ewald), $1^1/_2$. — **Braunbek:** Physikalische Messungen, 2; Technische Akustik, 1. — **Kramer:** Einführung in die wissenschaftliche Photographie, 1. — **Ewald:** Theoretische Physik III: Elektrodynamik, 4, Übungen, 1; Seminar über Atomphysik (mit Hückel), 2; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen Physik, nach Vereinbarung. — **Hückel:** Grenzflächenerscheinungen, 2, Übungen, 1; Statistische Physik, 2. — **Hermann:** Geometrische Kristallographie und Strukturlehre, 2. — **Glocker:** Röntgentechnik, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, ganztägig; Übungen zur Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 3. — **Dehlinger:** Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe: Metallphysik, 1. — **Kleinschmidt:** Einführung in die Meteorologie, 2. —

Universität Tübingen. **Geiger:** Experimentalphysik: Elektrizität, Optik, 4; Physikalische Übungen für Anfänger (mit Gerthsen), 4, für Fortgeschrittene, 8, für Mediziner (mit Gerthsen), 3; Wissenschaftliche Untersuchungen, ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Gerthsen), 2 *g*. — **Gerthsen:** Die Eigenschaften des festen Körpers vom Standpunkte der Atomphysik, 2. — **Landé:** Theoretische Optik, 4; Quantentheorie der Molekularkräfte, 2. — **Back:** Röntgenspektren und Atombau, 2. —

Universität Wien. **Jäger:** Mechanik, 5; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 *g*. — **Meyer:** Radioaktivität, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitute, tägl. *g*. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik für Lehramtskandidaten und Pharmazeuten, 5, Demonstrationsergänzungen, 1 *g*; Theoretische Ergänzungen zur Experimentalphysik für Physiker, Chemiker, Lehramtskandidaten usw., 1 *g*; Optik und Strahlung, 1; Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Schweidler:** Experimentalphysik für Mediziner und Lehramtskandidaten, 5, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Probleme der luftelektrischen Forschung, 1 *g*; Mittelschul-Experimentier-Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Thirring:** Theorie der Wärme, 5; Seminar für theoretische Physik, 1 *g*; Proseminar für theoretische Physik, 1 *g*. — **Haschek:** Experimentalphysik für Naturhistoriker, 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 6, für Vorgeschrittene, 12; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kottler:** Elektrizität und Magnetismus, 5. — **Przibram:** Experimentelle Atomistik, 3. — **Haas:** Statistische Mechanik, 1. — **Flamm:** Partielle Differentialgleichungen der Physik I, 3; Rechenübungen, 1 *g*. — **Kirsch:** Die experimentelle Erforschung des Atombaues II: Kernphysik, 2. — **Stetter:** Elektrizitätsbewegung in Flüssigkeiten und nichtmetallischen festen Körpern, 1. — **Mattauch:** Über die Bewegung von Korpuskularstrahlen in elektrischen und magnetischen Feldern, 2. — **Sexl:** Probleme der Wellenmechanik, 2. — **Bauer:** Wellenmechanik, 2; Physikalische Statistik, 1. — **Schmidt:** Dynamische Meteorologie, 3; Besprechungen neuerer meteorologischer Literatur (mit Conrad), 2. — **Conrad:** Klima der Polarkappen, 2. — **Schedler:** Einführung in die synoptische Meteorologie, 1. —

Technische Hochschule Wien. **Mache:** Physik: Optik, Wärmelehre, 2; Experimentalvorlesung über Elektrizität und Magnetismus, 3; Physikalische Optik, 2; Physikalisches Praktikum II, 30 und 4; Physikalisches Konversatorium: Besprechung neuerer Arbeiten, 1. — **Flamm:** Physik: Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Geometrische Optik, 2; Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Physikalische Rechenübungen, 1; Physikalisches Seminar, 1. — **Aigner:** Physik, 3; Elektroakustik und Elektrooptik, 2; Physikalisches Praktikum II, 30. — **v. Hofe:** Über Mikroskopie, 2. — **Bauer:** Wellenmechanik, 2; Physikalische Statistik, 1. — **Hiecke:** Beleuchtungstechnik, 3. — **N. N.:** Wetter- und Klimalehre, 1½. —

Universität Würzburg. **Harms:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler und Mathematiker, 6, für Fortgeschrittene, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Ott:** Mechanik, Hydrodynamik und Elastizität, 4, Übungen, 1; Kinetische Theorie der Wärme, 3; Elemente der Quantentheorie, 2. —

Universität Zürich. **Meyer:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Ergänzungen, 1; Seminar (mit Bär), 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3½, für Vorgerücktere, halbtägig, Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel), 2 *g*. — **Wentzel:** Theorie des Lichtes, 4; Elektronentheorie, 1; Quantenstatistik, 1; Übungen zur Optik, 1 *g*; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Ratnowsky:** Philosophische Grundlagen der exakten Naturwissenschaft, 1. — **Bär:** Übungen im Demonstrieren von Schulexperimenten, 2; Radioaktivität, 1. —

Technische Hochschule Zürich. **Scherrer:** Physik I, 4, Repetitorium, 1; Atombau, mit Demonstrationen, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tank), 4, 6, 8, für Vorgerücktere, 4, 8, 12, 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli und Tank), 2; Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, 8, 12, 24. — **Pauli:** Thermodynamik, kinetische Theorie der Materie, 4, Übungen, 1; Spezielle Anwendungen der Quantentheorie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in theoretischer Physik, 12, 24. — **Tank:** Experimentalphysik II, 4, Übungen, 1; Drahtlose Telegraphie und Telephonie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24; Praktikum in Hochfrequenztechnik, 8, 12, 24. — **Sänger:** Wärmestrahlung, 2. — **Trümpler:** Messung von Gasen und Flüssigkeiten in chemischen Betrieben, 1. — **Rüst:** Photographie I, 2; Mikrophotographie, 1; Photographisches Praktikum, 2. — **Ackeret:** Aerodynamik I: Allgemeine Aerodynamik, 2; Strömungen kompressibler Medien, 2. — **Dällenbach:** Elektrizitätsdurchgang in verdünnten Gasen, 2 *g*. — **Kienast:** Theorie der Matrizen, 2. — **Gassmann:** Schwingungs- und Erschütterungsmessungen, mit Demonstrationen, 1. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Budapest Dr. S. Földi für Technische Chemie, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Anton Wacek für organische Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Basel Dr. Hermann Emde zum ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Königsberg, der Leiter der Gruppe für Salzchemie bei der I. G. Farbenindustrie Oppau Professor Dr. Ernst Jänecke zum ord. Honorarprofessor für anorganische Chemie an der Universität Heidelberg, der Direktor des Heinrich-Hertz-Instituts für Schwingungsforschung in Berlin Professor Dr. Karl Willy Wagner zum Leiter der Ernst-Solvay-Fachstelle daselbst, der Privatdozent an der Universität München Dr. Fritz Kirchner zum a. o. Professor der Physik (mit Lehrauftrag für theoretische Physik).

Gestorben: Der a. o. Professor der Technischen Physik an der Universität Halle Dr. Ing. Moritz Dolch, der frühere Lektor der Chemie an der Universität in Cambridge (England) Dr. M. M. Pattison Muir, der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule Dresden Geheimer Hofrat Dr. Fritz Förster, der Professor der Chemie am Washington College in Chestertown Maryland Errol Lionel Fox, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Kopenhagen Dr. Niels Nielsen.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.